Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND, 2. HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. SEPTEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 153 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen

Gassner, K., Photometrische Eisenbestimmung in Ortophosphat und kondensierten Phosphaten mit 2,2′-Dipyridyl 81

Michal, J., J. Jankovský und **E. Pavlíková,** Die Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und Konzentraten 83

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part V. Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium with 2-(4′-Sulfamyl phenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene-3,6-disulphonic acid 89

Neu, R., Über die Unterscheidung zwischen Flavonglucosiden und Flavonen. VI. Mitteilung. Analytische Untersuchungen auf dem Flavon-Gebiet . . 95

Croon, W., Eine kombinierte Oxydations- und Destillationsapparatur für die toxikologische Analyse. Mit 1 Textabbildung 105

Sonnenschein, W., und **K. Schäfer,** Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft (Ergänzung). Mit 3 Textabbildungen 107

Hartmann, S., Die Bestimmung geringer Phosphatmengen neben großen Mengen Vanadat (Nachtrag) 112

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem anorganischen Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich/Rhein

Photometrische Eisenbestimmung in Orthophosphat und kondensierten Phosphaten mit 2,2′-Dipyridyl

Von

K. Gassner

(Eingegangen am 18. Mai 1956)

Die exakte Erfassung kleinster Eisengehalte in phosphorsauren Salzen (Polyphosphaten) ist vor allem hinsichtlich ihres Einsatzes in Waschmitteln von Bedeutung (Peroxydzerfall durch Katalytwirkung des Eisens, Vergilbung der Fasern)[4].

Als besonders geeignet zur photometrischen Bestimmung von Eisen ist u. a. 2,2′-Dipyridyl[5] empfohlen worden. Das Reagens bildet mit Eisen(II)-Ionen (über einen gelbgefärbten Monodipyridyl-Eisenkomplex) die bekannte rote Tridipyridyl-Eisenverbindung, deren Absorptionsmaximum bei 522 mμ liegt. Über die Kinetik dieser Reaktion liegen ausführliche Angaben vor[1, 3]. Die Reaktion ist von p_H-Änderungen zwischen 3 und 9 unabhängig, die Extinktionen der Farbstofflösungen bleiben über Tage konstant. 2,2′-Dipyridyl wurde daher auch zur Bestimmung von Eisen neben Phosphat verwendet[2, 5], obwohl Phosphat-Ionen die Farbentwicklung stark verzögern. Bei extremem Phosphatüberschuß bleibt die Farbreaktion auch nach 48 Std unvollständig[5]. E. Schulek u. I. Floderer[5] führen daher die Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure so durch, daß sie für Verhältnisse $H_3PO_4 : Fe_2O_3 < 1000$ in 100 ml Meßlösung 50—100 μg, für Verhältnisse $H_3PO_4 : Fe_2O_3 < 5000$ 20—50 μg Eisen zur Bestimmung bringen.

Der Eisengehalt technischer Polyphosphate liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,00001% Fe_2O_3, so daß die Bestimmung in Gegenwart eines extrem hohen P_2O_5-Überschusses durchzuführen ist (Verhältnis $H_3PO_4 : Fe_2O_3 \simeq 10^4$ bis 10^7). Wir fanden bei unseren Versuchen die Angaben von E. Schulek u. I. Floderer[5] voll bestätigt.

Um trotz des großen P_2O_5-Überschusses zu einer vollständigen Reaktion zu kommen, versuchten wir, die Umsetzung bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Als optimal bewährte sich 3stündiges Erhitzen auf 90° C. Die Gegenwart kondensierter Phosphate verursachte selbst dann noch zu niedere Werte, so daß Polyphosphate vorher durch hydrolytischen Abbau in Orthophosphat übergeführt werden mußten. Da die Reaktion bei etwa p_H 4 (kleine Mengen Calcium und Magnesiumphosphat bleiben in Lösung) vorgenommen wurde, kam als störende Substanz vor allem

Aluminium in Betracht (Ausfallen von Aluminiumphosphat). Um auch in Gegenwart größerer Mengen Aluminium eine Vortrennung zu umgehen, wurde Citrat zugesetzt. Der Citratzusatz ermöglicht auch, gleichzeitig anwesende größere Mengen Calcium auszuschalten. Bis zu 100 mg Al_2O_3 können in Gegenwart von Phosphat auf diese Weise maskiert werden, so daß sich die Bestimmung auch in Tonerdephosphaten oder ähnlichen technischen Produkten ausführen läßt. Unter diesen Bedingungen bewährte sich als Reduktionsmittel für Eisen(III) eine Kombination aus Hydrogensulfit + Hydrochinon. Die Lösungen, die bis zu 2,0 mg Fe_2O_3/100 ml enthalten konnten, zeigten nach 3stündigem Erhitzen keinerlei Veränderung, selbst wenn sie nach 36 Std nochmals erhitzt wurden. Die bei Zimmertemperatur ohne Zusätze erzielte Eichung stimmte innerhalb der Meßfehler mit den unter Citrat-, Phosphat- bzw. Aluminiumzusatz bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Eichungen überein. Geringe positive Abweichungen von der normalen Extinktionsgeraden (20° ohne Zusätze) rührten von dem Eisengehalt der zugesetzten Reagentien her und wurden nach Blindwertbestimmung in Abzug gebracht. Die Nachweisgrenze liegt, bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der Salze, bei etwa 0,00001% Fe_2O_3. Der relative Fehler beträgt für Eisenmengen $> 0{,}05$ mg $Fe_2O_3 \pm 1{,}5\%$.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. 20%ige Citronensäurelösung (Citronensäure DAB 6); 20%ige Hydrogensulfitlösung (Na_2SO_3 p. a. mit Salzsäure p. a. bis p_H 4 versetzt); 2%ige alkoholische Hydrochinonlösung; 0,4%ige Dipyridyllösung (4 g Dipyridyl werden unter Zusatz von 5 ml Salzsäure 1:1 mit Wasser auf 1 l gelöst); Salzsäure p. a. (D 1,16).

Von Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen wird eine Einwaage entnommen, die einer Eisenmenge von ungefähr 0,05—2 mg Fe_2O_3 entspricht. Handelt es sich um kondensierte Phosphate, so versetzt man die mit Wasser gelöste Substanz bis zur stark sauren Reaktion mit Salzsäure und läßt die Lösung 30 min im Glycerinbad hydrolysieren. Von etwa vorhandenen säureunlöslichen Verunreinigungen (z. B. SiO_2) wird abzentrifugiert. Man setzt 5 ml 20%ige Citronensäurelösung, 5 ml 20%ige Hydrogensulfitlösung und 5 ml 2%ige Hydrochinonlösung zu, stellt anschließend mit Ammoniak auf p_H 4—5 ein (Tüpfeln auf Indicatorpapier) und gibt 10 ml 0,4%ige Dipyridyllösung zu. Die Lösungen werden 3 Std auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. Ein Blindwert unter Verwendung der gleichen Menge an Reagentien wird ebenso behandelt. Die Lösungen werden anschließend gegen Wasser photometrisch (z. B. im Photometer „Eppendorf") gemessen und der Blindwert in Abzug gebracht. Unter Verwendung von Filter Hg 546 und 1 cm-Küvetten gilt:

$$\% \, Fe_2O_3 = \frac{\text{Extinktion} \cdot F}{\text{mg Einwaage}} \; ; \; F = 143.$$

Zusammenfassung

Der für die Verwendung in Waschmitteln besonders wichtige Eisengehalt kondensierter Phosphate läßt sich mit 2,2′-Dipyridyl photometrisch bestimmen. Die Bestimmung in Gegenwart eines großen

Phosphatüberschusses (Verhältnis $H_3PO_4 : Fe_2O_3 = 10^4$ bis 10^7) wird durch Umsetzung bei erhöhter Temperatur ermöglicht. Eisengehalte zwischen 0,0002 bis 0,005% Fe_2O_3 lassen sich mit einer relativen Genauigkeit von $\pm$ 1,5% bestimmen. Die Erfassungsgrenze, bedingt durch die Löslichkeit der Salze, liegt bei 0,1 ppm (Teilen je Million). Die Bestimmung kann auch in Gegenwart von größeren Mengen Aluminium unter Citratzusatz durchgeführt werden.

Literatur

[1] BAXENDALE, J. H., and P. GEORGE: Trans. Faraday Soc. **46**, 55, 736 (1950). — [2] GRAT-CABANAC, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 116 (1951); vgl. diese Z. **137**, 294 (1952/53). — [3] KRUMHOLZ, P.: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3654 (1949); Nature (London) **163**, 724 (1949). — [4] OLDENROTH, O.: Fette u. Seifen **4**, 225 (1955). — [5] SCHULEK, E., u. I. FLODERER: diese Z. **117**, 176 (1939) mit weiteren Zitaten.

Dr. KURT GASSNER, Wiesbaden-Biebrich, Sickingenstr. 1

Aus dem Institut für Erzforschung, Prag

Die Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und Konzentraten

Von

J. MICHAL, J. JANKOVSKÝ und E. PAVLÍKOVÁ

(Eingegangen am 22. Mai 1956)

Unser Laboratorium wurde vor die Aufgabe gestellt, Quecksilber in einer großen Serie von Proben von verschiedenem Quecksilbergehalt zu bestimmen. Der Quecksilbergehalt der Proben schwankte zwischen 0,01 und 20%. Das einzige Verfahren, das für die Betriebsbestimmung des Quecksilbers in dem angegebenen Material verwendet wurde, war das Verfahren nach ESCHKA[4]. Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Probe in einem Porzellantiegel mit Eisenpulver erhitzt wird. Das entweichende Quecksilber wird an einem mit Wasser gekühlten Golddeckel als Amalgam niedergeschlagen. Der Gehalt des Quecksilbers wird aus der Gewichtszunahme des Golddeckels errechnet.

Der größte Vorzug des Verfahrens nach ESCHKA besteht in seiner Einfachheit und Schnelligkeit, ohne dabei große Anforderungen an die Geschicklichkeit und Fertigkeit des Analytikers zu stellen. Den Vorzügen des Verfahrens stehen im wesentlichen folgende 2 Mängel gegenüber: Die Gewinnung des Quecksilbers durch Destillation ist nicht quantitativ und das Wägen des gebildeten Amalgams nicht präzis.

Bei Wertung des erstgenannten Übelstandes ergeben sich nachstehende Schlußfolgerungen: Die Gewinnung des Quecksilbers ist zwar nicht

quantitativ, die erhaltenen Werte sind jedoch in den Grenzen experimenteller Fehler reproduzierbar. Zur restlosen Erfassung des Quecksilbers wäre es zweifellos besser, das Analysengut mit Säuren aufzuschließen. Dies hätte jedoch eine schwierige und mühevolle Trennung des Quecksilbers von anderen, störenden Elementen zur Folge. Auch der Aufschluß des Analysengutes durch Destillation im Chlor- oder Kohlensäurestrom eignet sich für die Quecksilberbestimmung[1]. Die große Einfachheit des Eschka-Verfahrens wiegt jedoch den kleinen, durch die Destillation bedingten negativen Fehler auf. Deshalb übernahmen wir diesen Teil des Verfahrens[2] unverändert für unsere Serienanalysen. Bei Wertung des zweiten Nachteils des Eschka-Verfahrens wurden aber so weitgehende Übelstände festgestellt, daß es untunlich schien, den zweiten Teil der Eschka-Methode für die Bestimmung des Quecksilbers in den uns zur Untersuchung übergebenen Materialien anzuwenden. Vor allem wird alles, was sich während der Destillation an dem Golddeckel niederschlägt, als Quecksilber gewogen. So wurde z. B. in Materialien, welche Arsen und Antimon enthielten, an dem Golddeckel außer Quecksilber auch ein Anflug von Arsen- und Antimonoxyd festgestellt, bei Flotationskonzentraten ergab sich sogar ein Anflug organischer Substanzen. Alle diese Faktoren verursachen positive Fehler, die dieses Verfahren insbesonders für Materialien von niedrigem Quecksilbergehalt unbrauchbar machen.

Wir haben daher versucht, den zweiten Teil des Verfahrens durch eine Bestimmungsmethode zu ersetzen, die nicht so vielen störenden Einflüssen unterworfen ist, genaue Resultate liefert und von sehr kleinen (0,01%) bis zu großen Mengen Quecksilber brauchbar ist. Als sehr geeignet erwies sich das komplexometrische Titrationsverfahren, das im folgenden beschrieben werden soll.

Experimentelles

Reagentien und Maßlösungen. Zur Herstellung der Maßlösungen und Reagentien wurden durchwegs Reinstchemikalien verwendet. 0,05 m Komplexon III-maßlösung: 18,605 g Komplexon III werden in dest. Wasser zu 1 l gelöst. Puffer p_H 10 nach Schwarzenbach: Man löst 54 g Ammoniumchlorid in 200 ml Wasser, versetzt mit 350 ml 25%iger NH_3-Lösung und füllt auf 1 l auf. Indicator: Eriochromschwarz T wird mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:100 gemischt. 0,05 m Zinkchloridmaßlösung: Man löst 3,2690 g Reinstzink durch Zusatz der eben notwendigen Menge Salzsäure 1:1 und füllt die Lösung auf 1 l auf. Der Faktor der Zinksalzlösung wird gravimetrisch bestimmt.

Die komplexometrische Titration des Quecksilbers

Das komplexometrische Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers wurde vor allem deshalb gewählt, weil Elemente, wie z. B. Arsen und Antimon, die am meisten die Bestimmung nach Eschka stören, in

alkalischem Medium Komplexon gegenüber inaktiv sind und daher die Bestimmung nicht ungünstig beeinflussen. Die Werte der komplexometrischen Titrationen zeigen viel geringere Streuungen als die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung nach ESCHKA.

Die indirekte komplexometrische Bestimmung des Quecksilbers wurde von BIEDERMANN u. SCHWARZENBACH[3, 5] vorgeschlagen. Die Titration wird wie folgt ausgeführt:

Die Lösung, die am besten 5—50 mg Hg enthält, wird auf p_H 10 abgepuffert. Man fügt 0,05 m Komplexon III-lösung im Überschuß und eine entsprechende Menge festen Indicator zu und titriert mit 0,05 m Zinkchloridmaßlösung von Hellblau nach Weinrot zurück.

1 ml 0,05 m Komplexon III-lösung entspricht 10,0305 mg Hg. Einige Resultate der Quecksilberbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Gegeben mg Hg	Verbraucht ml K III-Lösung	Gefunden mg Hg	Abweichung in mg
1	50	4,99	50,00	± 0,00
2	50	4,96	49,71	— 0,29
3	50	4,97	49,80	— 0,20
4	20	2,00	20,09	+ 0,09
5	20	2,01	20,19	+ 0,19
6	20	2,02	20,29	+ 0,29
7	10	1,00	10,03	+ 0,03
8	10	1,01	10,13	+ 0,13
9	10	1,01	10,13	+ 0,13
10	5	0,50	5,01	+ 0,01
11	5	0,50	5,01	+ 0,01
12	5	0,49	4,91	— 0,09

Das Lösen des Amalgams

Um die Ungenauigkeiten des ESCHKA-Verfahrens zu beseitigen, lösen POVONDRA u. MARIČOVÁ[5] das Amalgam in verdünnter Salpetersäure und bestimmen das Quecksilber in der erhaltenen Lösung durch Extraktion mit Dithizon, ein Verfahren, das zeitraubend ist und eine bedeutende Fertigkeit des Analytikers voraussetzt. Um das Lösen des Amalgams und seinen Einfluß auf die darauffolgende komplexometrische Titration zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt: Analysengut von bekanntem Quecksilbergehalt wurde nach ESCHKA destilliert und das auf dem Golddeckel gebildete Amalgam einerseits gewogen, andererseits in verdünnter Salpetersäure 1:2 und 1:4 gelöst und das Quecksilber komplexometrisch bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2 (S. 86).

Da nur Quecksilber(II)-Ionen komplexometrisch bestimmt werden können, mußte ein geeignetes Oxydans gefunden werden, das diese

Wertigkeitsstufe garantiert. Als solches hat sich Wasserstoffperoxyd bestens bewährt. In einer Reihe von Analysen wurde geprüft, ob ein H_2O_2-Überschuß die komplexometrische Bestimmung des Quecksilbers störend beeinflußt. Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, stören sogar bedeutende Mengen von Wasserstoffperoxyd nicht.

Tabelle 2

HNO_3	% Hg gefunden gravimetrisch	% Hg gefunden maßanalytisch	Differenz % Hg
1:2	3,27	3,23	0,04
	3,22	3,20	0,02
	17,90	17,28	0,62
1:4	2,83	2,72	0,11
	2,74	2,56	0,18
	17,80	17,15	0,65
	17,68	17,19	0,49

Tabelle 3

Gegeben mg Hg	Zugesetzt ml Perhydrol	Verbraucht ml K III-Lösung	Gefunden mg Hg	Abweichung in mg
10	0,1	1,01	10,12	+ 0,12
	0,5	1,01	10,12	+ 0,12
	1,0	1,03	10,34	+ 0,34
	5,0	1,03	10,34	+ 0,34
15	0,1	1,48	14,89	— 0,11
	0,5	1,51	15,15	+ 0,15
	1,0	1,52	15,27	+ 0,27
	5,0	1,51	15,15	+ 0,15
20	0,1	1,98	19,88	— 0,12
	0,5	2,02	20,24	+ 0,24
	1,0	1,99	19,94	— 0,06
	5,0	2,06	20,68	+ 0,68

Da die Ausgangslösung zur Bestimmung des Quecksilbers stark sauer ist, die komplexometrische Titration aber in alkalischem Milieu zu erfolgen hat, wird die Lösung vor Zusatz der Pufferlösung am besten mit einer 20%igen Lösung von NaOH neutralisiert. Wird zur Neutralisation Ammoniumhydroxyd verwendet, so bilden sich bedeutende Mengen Ammoniumsalze, welche den Farbumschlag des Indicators bei der darauffolgenden komplexometrischen Titration undeutlich machen. Die Neutralisation wird am besten gegen Methylrot ausgeführt. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß nur eine geringe Menge von Methylrot zugesetzt werden darf, da eine zu intensive Gelbfärbung der Lösung den Farbumschlag von Eriochromschwarz T beeinträchtigt.

Die Bestimmung des Quecksilbers in anorganischem Material

Auf Grund der angeführten Tatsachen kann für die Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und anderen anorganischem Material nachstehendes Verfahren vorgeschlagen werden:

Eine dem Quecksilbergehalt der Probe entsprechende Einwaage wird im Porzellantiegel mit der Hälfte ihres Gewichtes an Eisenpulver gemischt und mit einer Schicht Zinkoxyd bedeckt. Den Tiegel stellt man so tief in eine gelochte Asbestplatte, daß die Beschickung unterhalb der Platte zu liegen kommt, legt einen gut schließenden Golddeckel auf und füllt seine Vertiefung mit Wasser. Dann erhitzt

Tabelle 4

Probe Nr.	Einwaage in g	% Hg gefunden gravimetrisch	% Hg gefunden maßanalytisch	Differenz % Hg
1	10,0000	0,057	0,053	— 0,004
	10,0000	0,062	0,053	— 0,009
	10,0000	0,059	0,052	— 0,007
2	1,0000	0,77	0,62	— 0,15
	1,0000	0,80	0,67	— 0,16
	1,0000	0,78	0,64	— 0,14
3	1,0000	2,70	2,70	± 0,00
	1,0000	2,76	2,73	— 0,03
	1,0000	2,85	2,73	— 0,12
4	1,0000	2,83	2,72	— 0,11
	1,0000	2,88	2,65	— 0,23
	1,0000	2,89	2,65	— 0,24
5	1,0000	3,22	3,21	— 0,01
	1,0000	3,43	3,43	± 0,00
	1,0000	3,27	3,23	— 0,04
6	0,5000	17,90	17,28	— 0,62
	0,5000	17,80	17,15	— 0,65
	0,5000	17,68	17,19	— 0,49

man mit einer Bunsenflamme so, daß der Tiegelboden nach 10 min nicht mehr als schwache Rotglut zeigt. Hierauf wird mit voller Flamme weitere 20 min so erhitzt, daß der Tiegelboden dunkel rotglühend wird. Das aus der Vertiefung des Deckels verdunstende Wasser muß stets ersetzt werden, da sonst Verluste eintreten, welche Minderbefunde an Quecksilber zur Folge haben. Nach 30 min kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Man läßt den Golddeckel langsam abkühlen, legt ihn mit der Vertiefung nach unten in ein 250 ml-Becherglas und setzt ungefähr 30 ml Salpetersäure 1:4 zu. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas, kocht auf, nimmt dann den Golddeckel heraus und spült ihn gut ab. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd, kocht kurz auf, kühlt ab, fügt einen genau abgemessenen Überschuß 0,05 m Komplexon III-lösung, ferner einige Tropfen Methylrotlösung hinzu und läßt 20%ige Natronlauge bis zum Farbumschlag des Indicators zufließen. Nachdem man mit einigen Tropfen 0,1 m Salpetersäure eben wieder angesäuert hat, setzt man 3—5 ml Pufferlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 100—200 ml. Man gibt so viel Eriochromschwarz T zu, daß die Lösung eine satte Färbung zeigt und titriert mit 0,05 m Zinkchloridlösung von Hellblau nach Weinrot zurück. Tab. 4 enthält einige Ergebnisse der Quecksilberbestimmung.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit der komplexometrischen Bestimmung des Quecksilbers in anorganischem Material geprüft. Die zur Bestimmung des Quecksilbers bisher ausgearbeiteten Methoden wurden sorgfältig geprüft; dabei wurde festgestellt, daß die im Hüttenwesen gebräuchlichste Methode nach Eschka keineswegs genaue Werte liefert. In gewissen Fällen (z. B. in Schlämmen) ist das Verfahren außerdem schwer anwendbar. Nur der erste Teil des Verfahrens, nämlich die Destillation und das Niederschlagen des Quecksilbers an einem Golddeckel, konnte von uns für Serienuntersuchungen übernommen werden. Anstatt aber den Golddeckel zu wägen, wurde das gebildete Amalgam in verdünnter Salpetersäure 1:4 gelöst und das Quecksilber komplexometrisch titriert. Nach unseren Beobachtungen sind die Resultate, die Eschkas Methode liefert, mit einem positiven Fehler behaftet, da sich an dem Golddeckel mit dem Quecksilber auch andere leicht reduzierbare und flüchtige Elemente niederschlagen und daher mitgewogen werden. Die nach dem komplexometrischen Verfahren ermittelten Werte sind deshalb niedriger als jene, die nach Eschkas Verfahren erzielt werden.

Das von uns vorgeschlagene Verfahren ist ebenso schnell und experimentell anspruchslos, wie das ursprüngliche Verfahren nach Eschka; die Resultate sind genau und entsprechen dem tatsächlichen Quecksilbergehalt im Analysengut. Die neue Arbeitsweise soll das Eschka-Verfahren insbesondere dort ersetzen, wo dieses schwer reproduzierbare Werte liefert, z. B. in Erzen (0,01% Hg) und in Schlämmen (etwa 20% Hg).

Literatur

[1] Analyse der Metalle (I. Schiedsverfahren), Berlin 1942, S. 276. — [2] Analyse der Metalle (II. Betriebsverfahren), Berlin 1953, S. 59. — [3] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 1 (1948). — [4] Eschka, A.: Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes. **20**, 67 (1872); vgl. diese Z. **11**, 344 (1872). — [5] Povondra, P., u. D. Maričová: Rudy (im Druck).

Dr. Jan Michal, Institut für Erzforschung, Modřanská 23, Prag 15

Department of Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part-V

Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium with 2-(4′-Sulfamyl phenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid

By
SACHINDRA KUMAR DATTA

(Eingegangen am 30. Mai 1956)

MAGIDSON and RUBTSOV[3] first prepared the dye: 2-(4′-sulfamyl phenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid by coupling the diazo solution of sulphanilamide with chromotropic acid during their search for the chemotherapeutic azo-derivatives of streptocide series and found the compound to be physiologically active, having a therapeutic index 80. This substance does not seem to have found any application in the field of analytical chemistry.

In the present communication, the analytical properties of this dye have been studied. This substance unlike many other azo dyes from chromotropic acid[1] does not exhibit any colour reaction showing the formation of soluble complex with metal ions, but metals like mercury (ous), lead, iron(III), aluminium, cobalt appear to form quantitative precipitation with this compound under different experimental conditions. It produces slight turbidity with iron (ous), zinc, titanium and cerium (IV). Gravimetric determination of thorium and zirconium has been made with this reagent, by igniting the precipitated complexes to the oxide of the metals. These metals may also be separated by this reagent from a number of common metals like copper, cadmium, cobalt, nickel, magnesium, calcium, barium, strontium, gold and uranium and also from rare-earth metals. But the separation of thorium from zirconium and vice versa, with the help of this dye has not become feasible as both the metals are precipitated almost within the same p_H range.

Experimental

Reagents and Chemicals

Preparation of the dye. One molar portion of recrystallised sulphanilamide (B. D. H. reagent grade) was dissolved in conc. hydrochloric acid (1½ moles) with the aid of heat, on cooling, fine crystals of the hydrochloride separated and remained suspended in the solution; at 0°C a saturated solution of sodium nitrate (1 molar) was added to it with constant stirring until a piece of starch iodide paper turned just violet or black. The fine crystals of the hydrochloride disappeared in the

solution during diazotisation. This diazo solution was then slowly added during 30 minutes with stirring into a solution of the sodium salt of chromotropic acid (1 mole) in caustic soda (30%), the temperature of the mixture being maintained below 2° C by adding crushed ice. The resulting violet-grey solution was allowed to stand over-night and then was acidified with conc. hydrochloric acid. A grey precipitate appeared which was filtered with suction, washed with conc. hydrochloric acid and then with ice-cold water several times. The azo dye thus prepared decomposes at 100° C.

Reagent solution. A 2 p.c. solution of the dye was prepared by dissolving the requisite quantity in hot water. On filtering and cooling a clear deep-red solution was obtained.

Standard thorium and zirconium solution. Stock solutions of thorium and zirconium were prepared from Merck's reagent grade nitrates of these metals. The metal content of thorium solution was determined gravimetrically by 2 : 4-D[2] and of zirconium solution by benzilic acid[4].

Solution of diverse ions. Reagent grade salts were employed in the preparation of solutions of inorganic ions and the metal contents of these stock solutions were determined by standard methods.

Qualitative Uses of the Reagent

In order to find out the usefulness of this dye in the field of analytical chemistry, preliminary qualitative tests of various inorganic ions were performed with this reagent. A 1% solution of the reagent in hot water was added dropwise to 2 ml of 2 N solutions of salts of various metals arranged in their analytical order in a series of test tubes containing 2 ml of an acetate buffer solution, having p_H values betwen 2 and 7. The formation of any precipitate or colour change in the mixture was noted both in the cold and on heating. In case of any precipitation, the precipitate

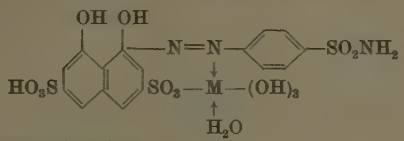
Table 1. *Qualitative Tests of Inorganic Ions with the Reagent*

Metallic ions	p_H	Colour of the ppt. or soln.	Observations
Hg^{+}	2.0	brown ppt.	Not quantitative, partly soluble in water, alcohol
Pb^{2+}	1.8	brown ppt. on boiling	Not quantitative, partly soluble in water, alcohol
Sn^{2+}	2.0	yellow soln. orange ppt. on boiling	Not quantitative, $SnCl_2$ reduces the dye
Fe^{2+}	2.0	turbidity on boiling	—
Fe^{3+}	2.2	brown ppt.	Quantitative, sol. in acids
Al^{3+}	2.4	red-brown ppt.	Quantitative, sol. in acids
Co^{2+}	8	grey ppt.	Quantitative
Zn^{2+}	3.4	slight turbidity	—
Ti^{4+}	2.5	slight turbidity	—
Zr^{4+}	3.0	red-brown ppt. on boiling	Quantitative, sol. in acids, alcohol, acetone etc.
Th^{4+}	3.4	brown ppt. on heating	Quantitative, sol. in acids, alcohol, acetone etc.
Ce^{4+}	3.4	turbidity	—

was filtered, washed and the filtrate was tested for the metals by adding known reagents. The precipitate was tested for solubility in mineral acids, ammonia, alkalis and various organic solvents like alcohol, acetone, ether etc, in order to ascertain whether the metal was liberated from the complex. Table 1 summarises these observations. The metals which did not respond to such tests with the reagent are not shown in the table. It appears that only thorium, zirconium, iron(ic), aluminium and cobalt produce quantitative precipitation with the dye. Determination of thorium and zirconium only are discussed here.

Preparation of Thorium and Zirconium Complexes of the Dye

To a quantity of the thorium and zirconium solution neutralised to congo red, was added a 2% solution of the dye in hot water, and the mixture was brought to boiling. A brown or red-brown gelatinous precipitate appeared, which on digesting for about 15 minutes upon a water bath collected towards the centre of the beaker. It was then allowed to stand for half an hour and filtered through a glass sintered crucible and washed with hot water several times. The precipitate was dried at 105° C to a constant weight. Aliquot quantity of the dried salt was ignited to the metal oxide in a platinum crucible. From the data obtained, the composition of both the thorium and zirconium salts appeared to be alike. (Found $ThO_2 = 31.5\%$, $[C_{16}H_{17}O_{14}N_3S_3]$ — Th requires $ThO_2 = 32{,}8\%$; found $ZrO_2 = 19{,}2$, $[C_{16}H_{17}O_{14}N_3S_3]$ — Zr requires $ZrO_2 = 18{,}6\%$). The probable composition of the complexes may be:



where M = thorium or zirconium.

Optimum Conditions for the Determination of Thorium and Zirconium Temperature

Both thorium and zirconium are precipitated in the cold but only partially. The solution should be hot (70° C) during precipitation and the mixture must be digested for 15 min upon a water-bath so that the precipitate may by converted to a filterable form. It should not be boiled, as the precipitate becomes thinner and slimy during boiling.

Concentration of the reagent. The reagent is insoluble in cold water but soluble in hot water. A 2 p.c. solution of the reagent in hot water was found suitable. Precipitation of thorium and zirconium do not take place unless a large excess of the dye is added.

p_H *of the solution.* In order to find out a suitable p_H range for the quantitative precipitation of thorium and zirconium, the determination was carried out in solutions having different hydrogen ion concentration, which was adjusted by adding buffer mixtures, the p_H of the solution being measured by a Photovolt Line operated Electronic p_H meter. The

results shown in Table 2 indicate that a p_H range from 3.5 to 5.1 is suitable for the determination of thorium and for zirconium, a range from 3 to 4.7 is convenient.

Table 2. *Effect of p_H in the Determination of Thorium and Zirconium*

p_H	ThO_2		p_H	ZrO_2	
	taken g	found g		taken g	found g
1.8	0.0216	0.0120	1.6	0.0180	0.0128
2.0		0.0169	2.3		0.0160
2.4		0.0176	2.6		0.0172
2.7		0.0198	3.0		0.0178
3.1		0.0201	3.2		0.0180
3.5		0.0212	3.4		0.0181
4.1		0.0214	4.3		0.0178
4.6		0.0217	4.7		0.0178
4.9		0.0216	5.1		0.0165
5.1		0.0214	5.3		0.0161
5.4		0.0210	5.5		0.0158

Properties of the Thorium and Zirconium Complexes

The thorium salt of the dye is brown in colour and the zirconium salt red-brown, when freshly prepared, but on drying both become chocolate-brown. Both are insoluble in water but are soluble in dilute mineral acids and decompose by acids on heating. The salts are highly soluble in ammonium carbonate and ammonium acetate solutions. They are also soluble in alcohol and acetone but are insoluble in ether, benzene, chloroform and other organic solvents.

Precipitation Limit in the Determination of Thorium and Zirconium

Aliquot quantity of thorium or zirconium solution was taken in a beaker and was diluted to about 30 ml. The p_H of the solution was adjusted to 4.6 in case of thorium and to 3.5 in case of zirconium, by adding buffer mixture. The solution was heated to 60° C and then was added to it about 20 ml of 2% dye solution slowly with constant stirring. A gelatinous precipitate appeared. The mixture was then heated upon a water bath for 15 min, when the precipitate became coarser and settled at the bottom of the beaker. It was filtered by decantation through a no. 42 Whatman and washed several times with hot water. The filter paper with the precipitate was partially dried in an electric oven and then ignited to the oxide. As the precipitates are hydrated, the possibility of using the direct weighing method is ruled out. In order to find out the limit of precipitation of these metals, determinations of thorium and zirconium were carried out in increasingly dilute solutions of the metals. The process was repeated with different amounts of the reagent for a definite quantity

of the metal with a view to find out the amount of reagent necessary for its complete precipitation. The results have been entered in Table 3. From the table it appears that upto 0.0054 g of thorium and 0.0045 g of zirconium may be precipitated with this reagent and at least 15 ml portions of the reagent should be present per 50 ml of the total volume of the mixture for the complete precipitation of these quantities of metals.

Table 3. *Determination of Thorium and Zirconium with the Dye*

Reagent (2%) ml	ThO_2 taken g	ThO_2 found g	Reagent (2%) ml	ZrO_2 taken g	ZrO_2 found g
10	0.0432	0.0391	10	0.0360	0.0335
15	0.0432	0.0413	15	0.0360	0.0349
25	0.0432	0.0422	20	0.0360	0.0356
30	0.0432	0.0431	30	0.0360	0.0362
35	0.0432	0.0432	35	0.0360	0.0363
40	0.0432	0.0431	40	0.0360	0.0361
45	0.0432	0.0429	45	0.0360	0.0361
15	0.0216	0.0218	30	0.0270	0.0273
15	0.0162	0.0160	25	0.0270	0.0265
15	0.0108	0.0106	15	0.0180	0.0182
10	0.0108	0.0102	12	0.0090	0.0080
15	0.0054	0.0050	15	0.0045	0.0039
15	0.0027	0.0010	15	0.0028	0.0013

Separation of Thorium and Zirconium from Cerite Earths

Different quantities of standard cerium(ous) and lanthanum solutions were mixed with a definite amount of thorium and zirconium solution. The p_H of the mixture was brought to 4.1 in case of thorium and to 3.5 in case of zirconium and the precipitation was carried out as before. The precipitate was similarly filtered, washed and ignited to the oxide. It was seen that thorium could be separated from solutions having thoria-earth oxide

Table 4. *Separation of Thorium from Rare Earths*

ThO_2 taken g	CeO_2 added g	La_2O_3 added g	$ThO_2 : R_2O_3$ (approx.)	ThO_2 found g
0.0162	0.0108	—	3 : 2	0.0164
0.0162	0.0312	—	1 : 2	0.0165
0.0162	0.0108	0.0226	1 : 2	0.0164
0.0162	0.0312	0.0226	1 : 3	0.0165
0.0120	0.0420	0.0226	1 : 5	0.0125
0.0120	0.0420	0.0452	1 : 7	0.0123*
0.0081	0.0420	0.0452	1 : 10.8	0.0084*
0.0081	0.0582	0.0452	1 : 12	0.0087*

* Indicates double precipitation.

ratio up to 1 : 10 by double precipitation. The similar ratio for zirconia-earth oxide was 1 : 11. Some of the representative results are shown in Tables 4 (p. 93) and 5.

Table 5. *Separation of Zirconium from the Rare Earths*

ZrO_2 taken g	CeO_2 added g	La_2O_3 added g	$ZrO_2 : R_2O_3$ (approx.)	ZrO_2 found g
0.0180	0.0189	—	1 : 1	0.0182
0.0180	0.0189	0.0226	1 : 2	0.0183
0.0180	0.0420	0.0339	1 : 4	0.0183
0.0135	0.0420	0.0452	1 : 6	0.0139
0.0068	0.0420	0.0339	1 : 11	0.0072*
0.0068	0.0420	0.0452	1 : 13	0.0078*

* Double pptn.

Separation of Thorium and Zirconium from Diverse Ions

Thorium and zirconium could be precipitated from solutions containing metals like mercury(ic), copper, cadmium, bismuth, calcium, barium, strontium, magnesium, cobalt, nickel, gold and uranium etc. But metals like mercury(ous), lead, iron, aluminium, chromium cause interference in the determination. Thorium could not be separated from zirconium and vice-versa, as both are precipitated more or less within the same p_H range. Even the solvent extraction method for the separation of thorium from zirconium failed.

Precipitation in presence of the non-interfering ions were carried out from the mixture of thorium or zirconium and the foreign ion as before, after adjusting the p_H of the solution to proper value. The precipitate was thoroughly washed with hot water till the filtrate was free from the foreign ion and was similarly ignited and weighed. Some of the data have been given in Table 6.

Table 6. *Separation of Thorium and Zirconium from the Foreign Ions*

Metal ion	Amount added g	ThO_2		ZrO_2	
		taken g	found g	taken g	found g
Cu^{2+}	0.0312	0.0162	0.0160	0.0180	0.0181
Cd^{2+}	0.0137	0.0162	0.0164	0.0180	0.0179
Hg^{2+}	0.0135	0.0162	0.0163	0.0180	0.0182
Bi^{2+}	0.0233	0.0324	0.0322	0.0180	0.0181
Ca^{2+}	0.0414	0.0324	0.0321	0.0360	0.0359
Ba^{2+}	0.0205	0.0324	0.0322	0.0360	0.0359
Sr^{2+}	0.0102	0.0162	0.0160	0.0360	0.0362
Co^{2+}	0.0131	0.0162	0.0165	0.0180	0.0179
Ni^{2+}	0.0254	0.0162	0.0160	0.0180	0.0181
Au^{3+}	0.0131	0.0162	0.0163	0.0180	0.0182
U^{6+}	0.0270	0.0162	0.0159	0.0180	0.0182

Acknowledgement. The author's sincerest thanks are due to Dr. B. N. Bose, Principal of the College and Dr. S. K. Sinha, Head of the Department of Chemistry of this college for their kind encouragement and for providing all laboratory facilities.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 270, 328, 333 (1956). — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 157 (1956). — [3] Magidson, O., and M. Rubtsov: Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **10**, 756 (1940). — [4] Rao, Bh. S. V. Raghava, and M. Venkataramaniah: J. Indian chem. Soc. **28**, 257 (1951); see also Z. anal. Chem. **137**, 463 (1952/53).

Sachindra Kumar Datta, Darjeeling Government College, India

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H., Karlsruhe

Über die Unterscheidung zwischen Flavonglucosiden und Flavonen

VI. Mitteilung*

Analytische Untersuchungen auf dem Flavon-Gebiet

Von

Richard Neu

(Eingegangen am 25. Mai 1956)

In einer vorläufigen Mitteilung hatten R. Neu und P. Hagedorn[14] die mit 3-Oxyflavonen und deren 3-Glucosiden nach Zusatz von Cadmium- und Kupfer(II)-acetat auftretende Bathochromie durch Komplexbildung beschrieben und festgestellt, daß die gefärbten Komplexe gegen verdünnte Essigsäure eine unterschiedliche Stabilität aufweisen, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß der 3-Oxyflavonglucosidkomplex entfärbt wird, im Gegensatz zu dem mit dem 3-Oxyflavon gebildeten Komplex, der beständig ist. Das Verfahren haben inzwischen H. Schindler u. M. Herb[17] zur Bestimmung des aus Ilex aquifolium L. isolierten 3-Oxyflavonglucosids, des Rutins, vor und nach der Hydrolyse mit Erfolg angewendet.

Inzwischen wurden zu dem Thema andere Arbeiten bekannt; es erscheint deshalb notwendig, unsere vorläufige Mitteilung durch die inzwischen erhaltenen eigenen Ergebnisse zu ergänzen. Es war naheliegend, die Untersuchungen auch auf die 5-Oxyflavone und ihre Glucoside auszudehnen, die in der I. Mitteilung noch nicht in die Untersuchungen einbezogen werden konnten.

* V. Mitt.: diese Z. **142**, 335 (1954).

Zur Unterscheidung der 3-Oxyflavone von ihren Glucosiden ist die Zirkonium-Citronensäurereaktion nach L. Hörhammer u. R. Hänsel[8] geeignet. Diese Autoren haben eine größere Anzahl von 5-Oxyflavonen, 3-Oxyflavonen und die Glucoside der 3-Oxyflavone auf ihr Verhalten bei der Zirkonium-Citronensäurereaktion untersucht und festgestellt, daß 5-Oxyflavone und 3-Oxyflavonglucoside keine Bathochromie zeigen, daß also der Chelat-Sechsring in Gegenwart der komplexbildenden Säure nicht existent ist, während der mit 3-Oxyflavonen gebildete Chelat-Fünfring keine Entfärbung zeigt. Mit Hilfe von zwei Modellsubstanzen, dem 3-Oxy-5,7,3′,4′-tetramethoxyflavon und dem 5-Oxy-3,7,3′,4′-tetramethoxyflavon, konnte eindeutig der Unterschied zwischen den 5-Oxy- und 3-Oxyflavonen festgestellt werden.

Die Zirkonium(IV)-Citronensäurereaktion ermöglicht also bereits, geringe, konstitutionell verschiedene Substitutionsorte zu erkennen. 5-Oxyflavone und 3-Oxyflavonglucoside zeigen aber bei dem Nachweis ein gleiches Verhalten, das daran zu erkennen ist, daß beide unter Entfärbung sichtbar reagieren, die auf einer Zerlegung des Chelat-Sechsringes beruht. Kürzlich hat W. Brune[1] eine Anzahl von 3-Oxyflavonen, Flavanonen, Isoflavonen und ihrer Glucoside auf ihr Verhalten gegen Metalle und Metalloide nach den von C. W. Wilson[20], K. Tauböck[19], L. Hörhammer u. R. Hänsel[6], R. Neu u. P. Hagedorn[15] sowie S. Shibata u. A. Kasahara[18] vorgeschlagenen Reaktionen im Vergleich zur Ausführung auf Filterpapier diskutiert und das Verhalten im UV-Licht untersucht. Die Ausführung als Tüpfelreaktion (spot-test) nach Brune vereinfacht und erleichtert die Nachweise. Als neuen Komplexbildner hat Brune das Beryllium-Ion geprüft[2].

R. Neu u. P. Hagedorn[15] haben als Reagens das Antimon(III)-chlorid zum Nachweis von 3-Oxyflavonen und ihren Glucosiden zu dem Zweck vorgeschlagen, die Wilson-Tauböck-Reaktion zu vereinfachen. Auch Antimon(III)-chlorid, z. B. in Methyläthylketon gelöst, ergibt mit den untersuchten 3-Oxyflavonen eine kräftige Farbvertiefung, während Flavanone nicht reagieren. Die Untersuchungen über das Verhalten von 5-Oxyflavonen und ihren Glucosiden gegen Antimon(III)-chlorid sollen hier später beschrieben werden. Auf das anscheinend gleiche Verhalten der Bor- und der Antimonverbindungen wurde s. Zt. aufmerksam gemacht, und Brune konnte jetzt die von Neu u. Hagedorn ausgesprochene Vermutung des qualitativ gleichen Verhaltens der beiden Substanzen durch Beobachtung im UV-Licht bestätigen.

Die für die Prüfung erforderlichen 5- und 3-Oxyflavone und ihre Glucoside wurden selbst hergestellt; die Angaben darüber sind unter den Versuchen beschrieben. Vergleichsweise wurden auch noch einige bisher nicht geprüfte 3-Oxyflavone, Kämpferol, Fisetin und Robinetin und als Modellsubstanz das nur eine Oxygruppe in 3-Stellung enthaltende 3-Oxyflavon,

das 3-Oxy-2-phenyl-chromon, in die Untersuchungen einbezogen, um die in der I. Mitteilung getroffene Feststellung weiter zu bestätigen. Bei den Untersuchungen wurde die mit Cadmium- bzw. Kupfer-Ionen auftretende Bathochromie und deren Beständigkeit gegen Essigsäure bzw. selenige Säure festgestellt. Das Ergebnis zeigt, daß sowohl die bisher nicht geprüften 5-Oxyflavone als auch deren Glucoside mit Cadmium- und Kupfersalzen einen bathochromen Effekt geben und daß auf Zusatz von Wasserstoff-Ionen die Bathochromie verschwindet. Während als Glucoside vorliegende Substanzen eine blanke Lösung ergeben, entstehen mit ihren Agluconen deutlich sichtbare Ausfällungen.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Cadmium- oder die Kupfer-Wasserstoff-Ionenreaktion auch auf 5-Oxyflavone anzuwenden und so 3- und 5-Oxyflavone von ihren Glucosiden zu unterscheiden.

Bei Gegenüberstellung der Zirkonium-Citronensäurereaktion nach L. Hörhammer u. R. Hänsel und der vorstehend beschriebenen können folgende Flavone unterschieden werden.

Reaktion	5-Oxyflavon	5-Oxyflavon-glucosid	3-Oxyflavon	3-Oxyflavon-glucosid
Zr(IV) + Citronensäure	—	0	+	—
Cd(Cu) + H-Ionen . .	+	—	+	—

(+ = Bathochromie bzw. Fällung; — = blanke Lösung bzw. Entfärbung)

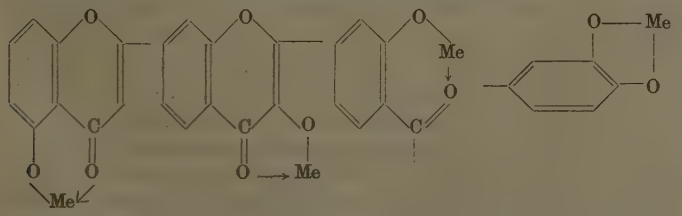
Bei einer Ergänzung der einen durch die andere Reaktion kann auf das Vorliegen eines 5-Oxy- oder eines 3-Oxyflavons geschlossen werden.

Für die Bildung der Chelate ist eine charakteristische Atomgruppenstruktur erforderlich:

a) Die Hydroxyl-Carbonyl-Gruppierung, wie sie in den 5-Oxyflavonen und 2′-Oxychalkonen vorliegt,

b) die 3-Oxychromon-Gruppierung der 3-Oxyflavone,

c) die orthoständige Dioxy-Gruppierung, z. B. des Brenzcatechins, die zur Bildung von fünf- oder sechsatomigen Chelatringen führt, wie sie von L. Hörhammer u. R. Hänsel[7] angenommen werden.



a) b) a) c)

Für den speziellen Fall der Zirkonium(IV)-chelate können nach beiden Autoren die Unterschiede im Komplexbildungsvermögen zum Erkennen der strukturellen Feinheiten unbekannter Flavone verwendet werden. Man erkennt durch Bestimmung der relativen Dissoziationskonstanten (K_2) der Komplexe, daß zwischen den Konstanten von a (sechsgliedriger Chelat-Ring) und b (fünfgliedriger Chelat-Ring) ein Unterschied von zwei Zehnerpotenzen (s. Tab. 1) besteht. Beim Vergleich der K_2-Werte ist festzustellen, daß ein gleichzeitig am C_3 gebundener Zucker ebenfalls eine Differenzierung von zwei Zehnerpotenzen gegenüber einer am C_3 stehenden freien Hydroxylgruppe verursacht. Die 3-Glucosidstruktur kann allein aus der Dissoziationskonstanten nicht erkannt werden, wie sich aus nachfolgender Zusammenstellung erkennen läßt (Tab. 1):

Tabelle 1

Oxyflavon	K_2
3 -	$(2{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$
3,5,7,3′,4′,5′-	$(2{,}7 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-6}$
5,7,3′,4′-	$(1{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$
3,5,7,3′,4′-3-rhamnoglucosid	$(2{,}6 \pm 1{,}7) \cdot 10^{-4}$
5,7-4-methoxy-	$(1{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-4}$

Sie erfordert vielmehr eine weitere Bestimmung von K_2 nach der Hydrolyse. Die dann auftretende Differenz der K_2-Werte bietet den großen Vorteil, daß eindeutig der Bindungsort des Zuckers festgelegt werden kann und schnell eine Konstitutionsaufklärung ermöglicht wird.

Durch die Kombination der beiden Methoden, der Feststellung der Beständigkeit der Cu- bzw. Cd-Komplexe gegenüber Säuren und der Bestimmung der relativen Dissoziationskonstanten der Zr^{IV}-Komplexe, lassen sich strukturelle Fragen der Flavone entscheiden.

Oxyflavon	Zr^{IV}-K_2	Cd(Cu) + H^+
5-	$(x) \cdot 10^{-4}$	+
5- glucosid	0	—
3-	$(x) \cdot 10^{-6}$	+
3- glucosid	$(x) \cdot 10^{-4}$	—

Beispielsweise kann bei einem unbekannten Flavon mit der Cd-(Cu)-H^+-Reaktion die Aglucon- oder die Glucosid-Form und durch die Dissoziationskonstante ein 5-Oxy- oder 3-Oxyflavon festgestellt werden. Die Cd-(Cu)-H^+-Reaktion macht aber eine Hydrolyse des Glucosids z. B. für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten überflüssig.

Die Frage nach der Zusammensetzung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Metallchelate konnte befriedigend gelöst werden.

W. O. FOYE, W. E. LANGE, I. V. SWINTOWSKY, R. CHAMBERLAIN u. I. R. GUARINI[3] haben als Beweis für die Metallchelatbildung von Strepto-

mycin den Abfall des p_H-Werts, das Auftreten charakteristischer Färbungen, die verminderte Löslichkeit in Wasser und das Verschwinden der Metall-Ionen aus der Lösung angeführt. Dieselben Beobachtungen können auch bei den Metallchelaten der Flavone gemacht werden. Aber nicht nur für Streptomycin und Flavone sind die Veränderungen bei der Metallchelatbildung festzustellen, sondern generell. Dasselbe trifft auch für die Stabilität der Metallchelate zu, die von der Ringgröße abhängig ist. Die Beständigkeit der nach H. Irving, R. I. P. Williams, D. I. Ferrett u. A. E. Williams[11] aus 1,3-Diaminopropan, Glycin und β-Alanin mit Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink entstehenden Chelatkomplexe nimmt mit wachsender Ringgröße ab. Auch für die 5-Oxy- bzw. 3-Oxy-benzo-γ-pyrone liegen die Verhältnisse ähnlich, und L. Hörhammer u. R. Hänsel[9] konnten außer der Zirkoniumoxychloridreaktion auch durch die Borsäure-Oxalsäurekomplexe zwischen beiden Strukturen unterscheiden. Die bekannten Nachweise geben aber nur die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen 5-Oxy- und 3-Oxyflavon-Agluconen, während das Erkennen der entsprechenden Glucoside nicht ohne weiteres aus dem Ausfall der Reaktion geschlossen werden kann.

Die in dieser Arbeit beschriebene Reaktion unterscheidet sich nun gegenüber den bekannten dadurch, daß nicht durch eine zweite, Komplexe bildende Substanz die verschiedene Stabilität des Fünf- und Sechsringes ausgenutzt wird, sondern daß durch Änderung der Wasserstoff-Ionenkonzentration eine weitgehende verfeinerte Differenzierung der zu untersuchenden Flavone ermöglicht wird. Damit ergeben sich für die allgemein schwierige und umständliche Isolierung der Flavonkörper aus Pflanzen neue Wege. Bisher war es zur Gewinnung der Flavone üblich, die Metallsalzfällung außer in neutraler Lösung vor allem bei $p_H > 7$ vorzunehmen und die Niederschläge nachträglich durch Säuren unter Bildung schwerlöslicher Metallverbindungen zu zerlegen. Der umgekehrte Weg ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden und bietet weitgehende präparative Möglichkeiten.

Die Metallchelatbildung wurde zwischen 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon und Cadmiumacetat untersucht. Dabei erfolgte die Bildung von freier Essigsäure und die Ausfällung des Metallkomplexes. Die Zusammensetzung des Cadmium-Flavonkomplexes konnte sichergestellt werden,

$$C_{15}H_{10}O_7 + Cd(OOC \cdot CH_3)_2 = C_{15}H_9O_7 \cdot Cd \cdot OOC \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

und zwar durch Elementaranalyse, Bestimmung des Rückstandes und der gebundenen Essigsäure. Der Komplex enthält eine Molekel Wasser.

Auf eine Flavonolmolekel kommt ein Metall. Diese Feststellung stimmt überein mit den von L. Hörhammer u. R. Hänsel[7] gemachten Angaben über die auf photometrischem Wege ermittelte stöchiometrische

Zusammensetzung der farbigen Metallkomplexe des Rutins und Quercetins mit Zirkonium(IV) und Kupfer(II). Später weisen beide Autoren in Gemeinschaft mit W. HIEBER[10] noch auf die Koexistenz eines zweiten Komplexes zwischen 1 Zr und 2 Flavonol als ortho-Enol hin. 5-Oxyflavone als β-Enole bilden dagegen nur einen 1 : 1-Komplex. W. BRUNE[1] hat das UV-Spektrum von Beryllium-Flavonkomplexen aufgenommen und findet für 3-Oxyflavone das Verhältnis von 1 Be : 2 Flavonol und für Flavonol-3-glucoside das Verhältnis von 1 : 1. Der in vorliegender Arbeit gravimetrisch untersuchte Cadmiumkomplex bildet jedenfalls ein Chelat mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von 1 Cd : 1 Quercetin.

Der Einfluß der zugesetzten Säure wurde ebenfalls ermittelt. Dabei erfolgte Zerfall des $Cd(OOCCH_3)$/Quercetinkomplexes und das Flavon fiel aus. Cadmium konnte in dem ausgefallenen Quercetin nicht mehr nachgewiesen werden, im Gegensatz zu dem Komplex ohne Zusatz von Essigsäure. Der Fp des verwendeten Quercetins betrug 312—313° C, das aus aus dem Komplex ohne weitere Reinigung ausgeschiedene zeigte einen Fp von 297—302° C.

Herrn Prof. Dr. R. HÄNSEL, Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin, haben wir sehr für zur Verfügung gestellte Flavone zu danken.

Fräulein ELISABETH BUHL danken wir für ihre Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Zur Untersuchung wurden folgende hydroxylierten Benzo-γ-Pyrone verwendet:

3-Oxyflavon-Aglucone und -Glucoside (Trivialname)

1. 3,5,7,2′,4′-Pentaoxyflavon (Morin)
2. 3, 5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon (Quercetin)
3. 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnosid (Quercitrin)
4. 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnoglucosid (Rutin)
5. 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-3-galactosid (Hyperin)
6. 3,5,7,4′-Tetraoxyflavon (Kämpferol)
7. 3,5,7,4′-Tetraoxyflavon-3-glucosid (Kämpferin)
8. 3,7,3′,4′-Tetraoxyflavon (Fisetin)
9. 3,7,4′-Trioxy-3′-methoxyflavon
10. 3,7,3′,4′,5′-Pentaoxyflavon (Robinetin)
11. 3-Oxyflavon (Flavonol)

5-Oxyflavon-Aglucone und -Glucoside (Trivialname)

12. 5,7,4′-Trioxyflavon-7-apioseglucosid (Apiin)
13. 5,7,4′-Trioxyflavon (Apigenin)
14. 5,7,3′,4′-Tetraoxyflavon (Luteolin)
15. 5,7,3′-Trioxy-4′-methoxyflavon-rhamnoglucosid (Diosmin bzw. Barosmin)
16. 5,7,3′-Trioxy-4′-methoxyflavon (Diosmetin)
17. 5,7-Dioxy-4′-methoxyflavon-7-dirhamnosid (Acaciin)
18. 5,7-Dioxy-4′-methoxyflavon (Acacetin)
19. 5,6,7,4′-Tetraoxyflavon-glucuronsäure (Scutellarin)
20. 5,6,7,4′-Tetraoxyflavon (Scutellaretin)
21. Vitexin-4′-rhamnosid[4a]
22. Vitexin

Herkunft der Substanzen und ihre Reinheit

Es hat sich gezeigt, daß käufliche Flavone nicht immer die für wissenschaftliche Arbeiten erforderliche Reinheit aufweisen und daß zweckmäßig eine papierchromatographische Analyse in verschiedenen Lösungsmitteln die Einheitlichkeit der Substanz bestätigen soll, während die Bestimmung des Schmelzpunktes oder die Herstellung von Derivaten allein als nicht ausreichend angesehen werden. Papierchromatographie und präparative Methoden sollen sich stets ergänzen. Die Vorschriften zur Gewinnug der Flavone sind oft nicht immer reproduzierbar bzw. zweckmäßig.

1. Handelsprodukt der Firma E. Merck, Darmstadt.

2. Handelsprodukt der Firma Dr. Theodor Schuchardt, München, das eine in Diäthyläther nicht lösliche, braune Substanz enthielt.

3. Handelsprodukt der Firma Organic Research Chemicals Ltd., Poyle Estate, Bucks., England; verunreinigt mit einer braunen, flockigen, in Aceton nicht löslichen Substanz.

4. Handelsprodukt der Firma Rhein-Chemie, Heidelberg.

5. Isoliert aus *Crataegus oxyacantha L.* bzw. *C. monogyna Jacq.*

6. Hergestellt durch saure Hydrolyse der aus *Aesculus hippocastanum* isolierten Kämpferol-Glucoside nach H. J. Gehrmann, L. Endres, R. Cobet u. U. Fiedler[4].

7. Von Prof. Dr. R. Hänsel, Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin-West, isoliert.

8. Handelsprodukt der Firma Carl Roth, Karlsruhe.

9. Von Prof. Dr. R. Hänsel, Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin-West, synthetisiertes Präparat.

10. Handelsprodukt der Firma Carl Roth, Karlsruhe.

11. Synthetisch hergestelltes Präparat mit Fp 169° C, das von Prof. Dr. R. Hänsel, Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin-West, zur Verfügung gestellt wurde.

12. Hergestellt aus *Petroselinum sativum* Hoffm.

13. Hergestellt aus 12. durch Hydrolyse mit Salzsäure; kann auch nach N. B. Lorette, Th. B. Gage u. S. H. Wender[13] aus acetyliertem Naringin hergestellt werden.

14. Hergestellt aus den Samen von *Galega officinalis.* Das Flavon wurde nicht in der Glucosidform erhalten.

15. Hergestellt aus *Barosma serratifolium* Willd. nach O. A. Oesterle u. G. Wander[16].

16. Hergestellt aus 15. durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure-Essigsäure-Wasser nach N. B. Lorette, Th. B. Gage u. S. H. Wender[13]. 12. und 13. können auch aus acetyliertem Hesperidin nach N. B. Lorette, Th. B. Gage u. S. H. Wender hergestellt werden.

17. Hergestellt aus den Blättern von *Robinia pseudacacia L.* nach S. Hattori[5]. Die Vorschrift wurde modifiziert. Das durch Auskochen der getrockneten Blätter mit Wasser erhaltene große Volumen wurde i. V. bei etwa 60° C auf 1/3 reduziert, der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, in Extraktionshülsen eingefüllt, mit Watte verschlossen, in Baumwollgewebe eingepackt und direkt mit 90%igem Äthanol am Rückflußkühler ausgekocht. Das Auskochen wurde so lange wiederholt, bis sich beim Eingießen des i.V. konzentrierten Extraktes in Wasser nur noch wenig flockiges Material ausschied. Die Entfernung des gleichzeitig gelösten Blattfarbstoffes durch Ausschütteln mit Chloroform wurde so lange wiederholt, bis sich dieses nur noch ganz schwach anfärbte. Nach dem Absaugen und Trocknen i.V. bei 50° C konnte dem rohen Acaciin — nach Zerreiben zu einem feinen Pulver — noch weiteres Chlorophyll durch wiederholtes maschinelles Ausschütteln entzogen werden. Ein erneutes Zerreiben war zwischendurch zweckmäßig. Erst das so vorbereitete Acaciin, das nun

als hellgraues Pulver vorlag, wurde in heißem Äthanol gelöst, in die 10fache Wassermenge eingegossen und nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank abgesaugt. Diese Reinigung erwies sich nicht als vorteilhaft, weil nur ein Teil der braungefärbten Verunreinigungen in das Filtrat ging und das Absaugen der in Flocken ausgeschiedenen Substanz lange dauerte. Dagegen schied sich aus Äthanol das Acaciin in Form grau gefärbter Flocken aus, die sich durch Absaugen schnell von der stark braun gefärbten Lösung trennen ließen.

Das rohe Flavon wurde zur weiteren Reinigung aus der Hülse wiederholt mit Methanol heiß ausgezogen, die gallertartigen Ausscheidungen nach dem Erkalten abgetrennt, erneut mit Methanol extrahiert und das so oft wiederholt, bis die Substanz im Papierchromatogramm einheitlich war. In Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) wurde ein R_f-Wert von 0,64 und in Essigester-Ameisensäure-Wasser (10 : 2 : 5) ein solcher von 0,73 gefunden. Vergleichswerte konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

a) Verhalten gegen Cadmiumacetat und Essigsäure. Verwendete Reagentien: 0,1 m wäßrige Cadmiumacetatlösung, 0,1%ige Flavonlösung in Methanol, 1%ige wäßrige Essigsäure. Bei nicht ausreichender Löslichkeit der Flavone in Methanol, wie z. B. beim 5,7,3′-Trioxy-4′-methoxyflavon-rhamnoglucosid, wurde Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Angewendet wurden je 0,5 ml Flavonlösung (= 0,5 mg) und 1,5 ml Cadmiumacetatlösung, die nach dem Mischen 15 Std stehen blieben und danach mit 1,5 ml Essigsäure versetzt wurden.

Oxyflavon	Glucosid	$Cd(ac)_2$	CH_3COOH
3,5,7,2′,4′	—	G Nd	G Nd
3,5,7,3′,4′	—	RO Nd	G Nd
3,5,7,3′,4′-	3-rhamnosid	G	Entf., blank
3,5,7,3′,4′-	3-rhamnoglucosid	G	Entf., blank
3,5,7,3′,4′-	3-galactosid	G	Entf., blank
3,5,7,4′	—	GGr, G Nd	G Nd
3,5,7,4′-	3-glucosid	G	Entf., blank
3,7,3′,4′	—	RBr Nd	G Nd
3,7,4′,3′(OCH_3)	—	G Nd	G Nd
3,7,3′,4′,5′	—	Br Nd	Br Nd
3	—	G Nd	G Nd
5,7,4′-	7-apioseglucosid	(G)	Entf., blank
5,7,4′	—	G Nd	W Nd
5,7,3′,4′	—	GO Nd	G Nd
5,7,3′,4′(OCH_3)-	rhamnoglucosid	farblos	blank
5,7,3′,4′(OCH_3)	—	W Nd	W Nd
5,7,4′(OCH_3)-	7-dirhamnosid	farblos	blank
5,7,4′(OCH_3)	—	W Nd	W Nd
5,6,7,4′-	glucuronsäure	G Nd	Entf., blank
5,6,7,4′	—	Gr Nd	Gr Nd
Vitexin-4′-	rhamnosid	(G)	Entf.,
Vitexin	—	(G Nd)	Entf., blank
d-Catechin	—	GO	G

b) Verhalten gegen Kupfer(II)-acetat und Essigsäure bzw. Selendioxyd. Verwendete Reagentien: 0,01 m wäßrige Kupfer(II)-acetatlösung, 0,1%ige Flavonlösung in Methanol (bei ungenügender Löslichkeit wurde Dimethylformamid verwendet), 1%ige wäßrige Essigsäure und 1%ige, frisch bereitete wäßrige Selendioxydlösung. Angewendet wurde je 1 ml der vorstehenden Reagentien.

Oxyflavon	Glucosid	$Cu(ac)_2$	CH_3COOH
3,5,7,2′,4′	—	G, Br Nd	G Nd
3,5,7,3′,4′	—	RBr, RBr Nd	Br Nd
3,5,7,3′,4′-	3-rhamnosid	RBr, Br Nd	Entf., (Gr)
3,5,7,3′,4′-	3-rhamnoglucosid	G, G Nd	Entf., (G)
3,5,7,3′,4′-	3-galactosid	G, Br Nd	Entf., (Gr)
3,5,7,4′	—	G	—
3,5,7,4′-	3-glucosid	G	Entf.
3,7,3′,4′	—	RBr Nd	G Nd
3,7,4′,3′(OCH_3)	—	Br Nd	G Nd
3,7,3′,4′,5′	—	RBr Nd	RBr Nd
3	—	Gr, G Nd	G Nd
5,7,4′-	7-apioseglucosid	GrG	Entf.
5,7,4′	—	GGr, Gel	G, Gel
5,7,3′,4′	—	G, G Nd	G Nd
5,7,3′,4′(OCH_3)-	rhamnoglucosid	G	Entf.
5,7,3′,4′(OCH_3)	—	G, Gel	G, Gel
5,7,4′(OCH_3)-	7-dirhamnosid	Gr	Entf.
5,7,4′(OCH_3)	—	G, Gel	W Nd
5,6,7,4′-	glucuronsäure	O, Nd	G, blank
5,6,7,4′	—	Gr Nd	Gr Nd
Vitexin-4′-	rhamnosid	G Gr	(Gr)
Vitexin	—	(Gr)	Entf.
d-Catechin	—	Br Nd	Br Nd

Abkürzungen: *Br* braun, *G* gelb, *Gr* grün, *GGr* gelbgrün, *GO* gelborange, *O* orange *R* rot, *RBr* rotbraun, *RO* rotorange, *W* weiß, *Entf.* Entfärbung, *Nd* Niederschlag, () schwache Bathochromie, (()) sehr schwache Bathochromie.

Herstellung des Quercetin-Cadmiumacetat-Komplexes

0,00148 Mol Quercetin, in 230 ml Methanol-Wasser (1 : 1) heiß gelöst, wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,003245 Mol Cadmiumacetat versetzt. Der sofort auftretende braune, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser-Methanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon-Cadmiumacetat-Komplex:

Einwaage: 4,589; 4,605 mg Sbstz.: 7,01; 7,06 mg CO_2; 2,97; 2,99 mg H_2O; 1,285; 1,288 mg Rückstand (= 28,00; 27,97% CdO)

$C_{17}H_{12}O_9Cd \cdot H_2O$	ber.	41,61% C;	2,88% H;	22,92% Cd
(490,7)	gef.	41,69; 41,84% C;	2,97; 2,99% H;	24,51; 24,48% Cd

Nach dem Trocknen bei 50° C im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz:
Einwaage: 4,553 mg Sbstz.: 7,25 mg CO_2; 1,08 mg H_2O; 1,31 mg Rückstand

$C_{17}H_{12}O_9Cd$	ber.	43,2 % C;	2,65% H;	23,78% Cd
(472,7)	gef.	43,46% C;	2,65% H;	25,20% Cd

Bestimmung der gebundenen Essigsäure nach R. Kuhn u. H. Roth[12]:
Zur Einwaage wurde im Hochvakuum bei 50° C getrockneter Komplex und verdünnte Phosphorsäure an Stelle der sonst benutzten Schwefelsäure verwendet.
Einwaage: 42,25; 36,9 mg Sbstz.: verbr. 0,03 n NaOH-Lösung: 0,257; 0,23 ml

$C_{15}H_9O_7 \cdot Cd(OOC \cdot CH_3)$	ber.	12,71% Essigsäure
(472,70)	gef.	12,17; 12,47% Essigsäure.

Cadmiumbestimmung

Der Komplex wurde zuerst im Kjeldahl-Kolben durch Kochen mit konz. Schwefelsäure bis zur Farblosigkeit erhitzt, die Schwefelsäure weitgehend durch Erhitzen entfernt und das Cadmium nach dem Neutralisieren als Anthranilat gefällt. Bei den ersten Bestimmungen machte sich die Anwesenheit des gleichzeitig vorhandenen Kaliumsulfats recht störend bemerkbar und der Cadmiumgehalt wurde zu niedrig gefunden; aus 83,55 bzw. 97,2 mg Quercetin-Cadmiumkomplex wurden 53,2 bzw. 62.2 mg Cadmiumanthranilat anstatt 67,99 bzw. 79,10 mg ausgewogen. Durch Abrauchen des Komplexes und möglichst vollständige Entfernung der Schwefelsäure wurden befriedigende Ergebnisse ermittelt. Allerdings war die Zeit, bis eine praktisch farblose Lösung entstand, erheblich länger.

Einwaage: 90 mg; gef. 66,7 mg; ber. 73,24 mg Cd-Anthranilat
gef. **19,49 mg**; ber. **21,40 mg** Cadmium

Eine Zerlegung des Komplexes mit Salzsäure war unzweckmäßig, weil gleichfalls noch so viel Quercetin in Lösung ging, daß eine nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure nicht zu umgehen war.

Literatur

[1] Brune, W.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288/60**, 205 (1955). — [2] Brune, W.: Naturwissenschaften **41**, 373 (1954). — [3] Foye, W. O., W. E. Lange, I. V. Swintowsky, R. Chamberlain u. I. R. Guarini: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 261 (1955). — [4] Gehrmann, H. J., L. Endres, R. Cobet u. U. Fiedler: Naturwissenschaften **42**, 181 (1955). — [4a] Geissman, T. A., u. U. Kranen-Fiedler: Naturwissenschaften **43**, 226 (1956). — [5] Hattori, S.: Acta phytochim. **2**, 99 (1925). — [6] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **284/56**, 276 (1951); vgl. diese Z. **138**, 236 (1953). — [7] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285/57**, 438 (1952). — [8] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 425 (1953). — [9] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 447 (1953); vgl. diese Z. **145**, 452 (1955). — [10] Hörhammer, L., R. Hänsel u. W. Hieber: Naturwissenschaften **41**, 529 (1954). — [11] Irving, H., R. I. P. Williams, D. I. Ferrett u. A. E. Williams: J. chem. Soc. (London) **1954**, 3494. — [12] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). — [13] Lorette, N. B., Th. B. Gage and S. H. Wender: J. org. Chemistry **16**, 930 (1951); vgl. auch Bannerjee, N. R., and T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **36**, 134 (1952). — [14] Neu, R., u. P. Hagedorn: diese Z. **139**, 96 (1953). — [15] Neu, R., u. P. Hagedorn: Naturwissenschaften **40**, 411 (1953). — [16] Oesterle, O. A., u. G. Wander: Helv. chim. Acta **8**, 528 (1925). — [17] Schindler, H., u. M. Herb: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288/60**, 372 (1955). — [18] Shibata, Sh., u. A. Kasahara: J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1386 (1952); vgl. diese Z. **141**, 304 (1954). — [19] Tauböck, K.: Naturwissenschaften **30**, 439 (1942); vgl. auch diese Z. **138**, 424 (1953). — [20] Wilson, C. W.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 (1939); vgl. auch diese Z. **138**, 424 (1953).

Dr. Richard Neu, Karlsruhe-Durlach, Postfach 30

Aus dem Staatl. Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten, Saarbrücken
(Chemische Abteilung)

Eine kombinierte Oxydations- und Destillationsapparatur für die toxikologische Analyse

Von
WILMA CROON

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 11. Juni 1956)

Die Ermittlung der anorganischen Gifte in der toxikologischen Analyse erfolgt nach den bisher bekannten Methoden im Rückstand des mineralisierten Materials. In einer Arbeit von FELDSTEIN u. KENDSHOJ[1] wird die Zerstörung der organischen Bestandteile der Probe mit einem Gemisch von 1 Teil 70%iger Perchlorsäure und 3 Teilen konz. Salpetersäure durchgeführt. Nach diesem Verfahren versetzt man die Probe in einem Kolben auf dem Wasserbad mit rauchender Salpertersäure und filtriert nach 12 Std von etwaigen Fettbestandteilen ab. In der zweiten Phase der Zerstörung wird dann das erhaltene Filtrat nach Zusatz von konz. Schwefelsäure in einer besonderen Schliffapparatur bis zur beginnenden Verkohlung abdestilliert und tropfenweise mit einer Mischung von Perchlorsäure und Salpetersäure versetzt, bis die Lösung farblos erscheint.

Um nun eine Beschleunigung der Oxydation der Organprobe zu erzielen sowie die störenden flüchtigen Verbindungen abzuleiten und dadurch die Handhabung zu erleichtern, wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, beide Vorgänge, den der Veraschung und den der Destillation, in einem Arbeitsgang durchzuführen (Abb. 1, S. 106). Ein 250 ml-Langhalskolben (*a*) mit seitlichem Ansatz zum Aufsetzen eines Trichters (Meßhahntrichter mit entsprechend gebogenem Ablaufrohr) ist mit einem Zwischenstück verbunden, das einen Dreiwegehahn (*b*) enthält. Sowohl in vertikaler als auch in schräg horizontaler Richtung schließen sich an das Zwischenstück zwei Schliffansätze (*c*), die die Kühler (*d*) tragen. Eine Brücke (*e*) verbindet den aufsteigenden Kühler mit Waschflaschen (*f*), die geeignete Mittel zur Absorption der bei der Veraschung entstehenden Oxydationsprodukte enthalten. Der schräg abfallende Kühler ist mit einem Auffanggefäß (*k*) verbunden, das zur Aufnahme der Destillate dient. Das Auffanggefäß kann an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen werden, die etwa entstehende flüchtige Destillationsprodukte absaugt.

Arbeitsweise

50 g der Organprobe werden in fein zerkleinertem Zustand mit 10 ml konz. Schwefelsäure (für „forensische Zwecke", D 1,84) versetzt und gut durchgemischt.

Nach Zugabe von zuvor ausgekochten Siedesteinchen wird der Kolben an die Apparatur angeschlossen; durch den Dreiwegehahn wird die Verbindung zum vertikalen Kühler hergestellt. Die Mischung wird solange schwach erwärmt, bis das anfängliche Schäumen beendigt ist und die Probe ruhig siedet. Ist dieser Zustand erreicht, so werden durch den auf dem Kolben aufgesetzten Einfülltrichter (g) tropfenweise etwa 60 ml konz. Salpetersäure („für forensische Zwecke, D 1,4) hinzugefügt, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen und die schwarzbraune, getrübte Mischung der Probe durchscheinend geworden ist.

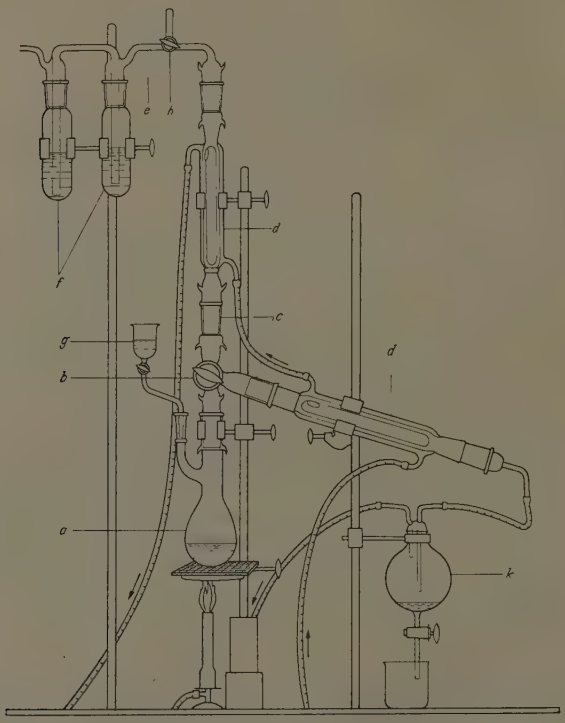


Abb. 1. Kombinierte Oxydations- und Destillationsapparatur

Im zweiten Teil der Oxydation erfolgt die tropfenweise Zugabe eines Gemisches von 1 Teil Perchlorsäure und 2 Teilen konz. Salpetersäure. Die bisher dunkelbraune Probe hellt langsam auf und erscheint am Ende farblos bzw. durch vorhandenes Eisen schwach gelb gefärbt. Während dieser Behandlung mit Salpeter-Perchlorsäure ist es vorteilhaft, durch eine zwischengeschaltete Destillation die überschüssige im Kolben befindliche Säure zu vermindern und so das Reaktionsgemisch zu konzentrieren. Zu diesem Zweck wird durch einfache Drehung des Dreiwegehahnes (*b*) der Reaktionskolben über den abfallenden Kühler mit dem Auffanggefäß verbunden.

Der Endpunkt der Veraschung ist dann erreicht, wenn in der Probe während der Destillation keine Farbänderung mehr auftritt. Bei nicht vollständiger Zerstörung der organischen Bestandteile des zu untersuchenden Materials tritt erneut Verkohlung auf. Nun kann durch Umschalten des Dreiwegehahnes die Destillation unterbrochen und wieder durch weitere Zugabe des Oxydationsmittels der Rest der organischen Substanz verbrannt werden.

Nach Beendigung der Veraschung und nach dem Abdestillieren der überschüssigen Säure (bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen) wird der Einfülltrichter vom Kolbenhals entfernt und durch eine Schliffkette ersetzt, die über eine dreitubige WOULFFsche Flasche mit der Wasserstrahlpumpe gekoppelt ist. Die Hähne *b* und *h* werden gleichsinnig auf Kommunikation mit der Luft eingestellt. Bei weiterem Erhitzen destilliert die Schwefelsäure unter leicht vermindertem Druck bis auf das gewünschte Volumen von wenigen Millilitern ab.

Nach Verdünnen des verbliebenen Kolbenrückstandes mit dest. Wasser wird auf anorganische Gifte in der üblichen Weise geprüft.

Die beschriebene Anlage bedingt eine stärkere Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Untersuchungsmaterial und ermöglicht somit eine Verkürzung der Veraschungszeit. Die Zerstörung von 50 g Organprobe kann innerhalb von 5—6 Std durchgeführt werden. Ferner wird durch eine jeweils zwischengeschaltete Destillation eine übermäßige Verdünnung des Reaktionsgutes während der Dauer der Zerstörung vermieden.

Die weitgehende Absorption der bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Reaktionsprodukte, sowie das Absaugen der Schwefelsäuredämpfe erleichtern die Durchführung der Veraschung, so daß sie selbst in Räumen vorgenommen werden kann, in denen kein Abzug vorhanden ist.

Literatur

[1] FELDSTEIN, M., and N. C. KLENDSHOJ: Analyst **78**, 43 (1953); vgl. diese Z. **146**, 319 (1955); **149**, 264 (1956).

W. CROON, staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, Saarbrücken, Charlottenstr. 7.

Aus dem Hauptlaboratorium der Spinnfaser Aktiengesellschaft, Kassel

Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft (Ergänzung)

Von

W. SONNENSCHEIN und K. SCHÄFER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Juni 1956)

In dieser Zeitschrift Band 140, 15—25 (1953) wurde von uns ein Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft beschrieben.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen haben wir bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs festgestellt, daß die Größe des Luftvolumens über der Flüssigkeit im Eichkölbchen bzw. im Absorptionsgefäß der Apparatur, in welchem die Methylenblaureaktion stattfindet, vor allem bei höheren Konzentrationen nicht ohne Einfluß auf das Meßergebnis ist.

Die Methylenblaureaktion verläuft nicht quantitativ. Ein Teil des bei der Zugabe der salzsauren Lösungen von Dimethyl-p-phenylendiamin und Eisen(III)-chlorid zur kolloidalen Zinksulfidlösung frei werdenden Schwefelwasserstoffs geht in die Gasphase über und setzt sich nicht mehr zu Methylenblau um. Die Menge dieses gasförmigen Schwefelwasserstoffes ist abhängig von dem über der Flüssigkeit befindlichen Luftvolumen. In der nachstehenden Tabelle sind die Extinktionen von Methylenblaulösungen wiedergegeben, die sich ergaben, wenn die Methylenblaureaktion jeweils in einem 25 ml-, einem 50 ml- und einem 100 ml-Meßkolben ausgeführt wurde. Die Flüssigkeitsmenge war bei jedem der drei Versuche die gleiche geblieben.

Tabelle 1

H_2S-Konzentration μg H_2S/25 ml	Extinktionsmodul Luftvolumen über der Flüssigkeit		
	12,5 ml	37,5 ml	87,5 ml
0,11	0,0019	0,0020	0,0020
0,22	0,0038	0,0038	0,0037
0,44	0,0082	0,0078	0,0077
0,87	0,0162	0,0157	0,0153
1,75	0,0320	0,0319	0,0320
2,5	0,047	0,042	0,040
5	0,094	0,090	0,080
10	0,188	0,181	0,166
20	0,377	0,362	0,343
40	0,750	0,714	0,555
50	0,921	0,829	0,679

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, daß bei H_2S-Konzentrationen bis hinauf zu 1,75 μg/25 ml sich die Extinktionen bei Vergrößerung des Luftvolumens über der Flüssigkeit nur unwesentlich ändern, während sie oberhalb dieser Konzentration mit steigendem Luftvolumen immer stärker abnehmen. — Um verläßliche Werte zu erhalten, ist es daher unbedingt notwendig, daß man das Luftvolumen über der Flüssigkeit sowohl in den Eichkölbchen bei der Herstellung der Eichkurve als auch in der Absorptionsvorlage der Apparatur vollkommen gleich hält, wobei man dieses Volumen zweckmäßig so gering wie möglich wählt. Wir haben dies bei der neuen Arbeitsweise und der Apparatur — wie später beschrieben — berücksichtigt.

Bei unseren früheren Untersuchungen hatten wir festgestellt, daß beim Ansatz der Eichlösungen im 10 ml-Volumen die Eichlinie nur bis zu einer 8 μg H_2S entsprechenden Methylenblaukonzentration und im 50 ml-Volumen analog bis zu einer 40 μg H_2S entsprechenden Methylenblaukonzentration geradlinig verlief, dann aber bei höheren Konzentrationen stark abbog. — Obwohl die bisher angewendete Menge des zur Oxydation bei der Methylenblaureaktion benötigten Eisen(III)-chlorids mehr als das theoretisch Erforderliche betrug, ergab eine weitere Erhöhung auf das Fünffache einen weiteren geradlinigen Verlauf der Eichlinie. Durch gleichzeitige Erhöhung des Zusatzes an Dimethyl-p-phenylendiaminlösung auf das Vierfache gelang es, in einem einzigen 25 ml-Eichansatz Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 0,125 μg bis 50 μg in 25 ml, d. i. 0,125—50 mg H_2S je m^3 bei einer Probenahme von 1 l Luft zu bestimmen. In dem gesamten Konzentrationsbereich verläuft die Eichlinie geradlinig. Damit erübrigt sich die Verwendung von zwei verschiedenen und den jeweiligen H_2S-Konzentrationen angepaßten Absorptionsgefäßen, wie es in der früher beschriebenen Apparatur erforderlich war.

Konzentrationen über 50 μg H_2S wurden nicht weiter untersucht, da sie einerseits für eine Mikrobestimmung schon zu hoch sind (und bequem jodometrisch bestimmt werden können) und andererseits bei einer Konzentration von 50 μg/25 ml bei einer Schichtdicke von 10 mm gerade noch gut meßbare Extinktionswerte erhalten werden. Bei Verwendung von Küvetten mit noch geringerer Schichtdicke oder durch Verdünnen der Meßlösungen können selbstverständlich noch höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen nach dieser Methode bestimmt werden. —

Wie bereits früher vorgesehen ist, haben wir jetzt die Extinktionsmessungen mit dem Elko II von Zeiss durchgeführt und damit gegenüber unseren früheren Untersuchungen ein objektives Meßverfahren angewandt. Die Verwendung des Elko II erforderte wegen des größeren Füllvolumens der 50 mm-Küvetten den Ansatz der Eichlösungen in 25 ml-Meßkölbchen. Als Absorptionsvorlage für die H_2S-Bestimmung wurde bei der Apparatur gleichfalls ein 25 ml-Meßkölbchen aus Braunglas verwendet, das mit einem Schliffverbindungsstück, in welches das Ansaugrohr eingeschmolzen ist, mit den übrigen Apparateteilen verbunden ist (vgl. Abb. 1, S. 110).

Aus den eingangs erwähnten Gründen wurden die Eich- bzw. Absorptionskölbchen aus Braunglas so gefertigt, daß die Einstellmarke so dicht wie möglich unterhalb des eingeschliffenen Glasstopfens angebracht war. Die übrigen Teile der Apparatur und die erforderlichen Reagentien sind die gleichen geblieben wie früher.

Beim Ansatz der Eichlösungen wird nun wie folgt verfahren:

In die 25 ml-Meßkölbchen gibt man zunächst etwa 10 ml Blindlösung und läßt anschließend die der jeweils erforderlichen H_2S-Konzentration entsprechende Menge an kolloidaler Zinksulfidlösung aus einer Braunglas-Mikrobürette einlaufen, wobei darauf geachtet wird, daß die zu einer Capillare ausgezogene Hahnspitze bis auf den Boden des Meßkölbchens eintaucht. Dann wird mit Blindlösung auf nicht ganz 22 ml aufgefüllt. Hierbei ist es zweckmäßig, das 22 ml-Volumen am Kolbenhals zu markieren, damit es auf keinen Fall überschritten und möglichst auch nicht zu sehr unterschritten wird. Hierauf fügt man 2 ml einer frisch angesetzten 0,1%igen Lösung von Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid in 18%iger Salzsäure und anschließend sofort 0,5 ml einer 0,5%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 4%iger Salzsäure hinzu, setzt schnell den Schliffstopfen auf, schwenkt den Meßkolben ohne zu schütteln ein- bis zweimal leicht um und läßt stehen. Nach 20 min füllt man mit Blindlösung genau bis zur Marke auf, schwenkt um und mißt mit dem Elko II unter Verwendung des Interferenzfilters J 61,9 A.

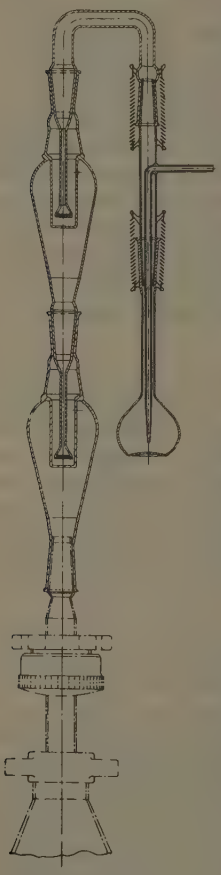


Abb. 1. Absorptionseinrichtung für die Mikrobestimmung von H_2S und CS_2 in Luft.

Bei der Entwicklung des Methylenblaus im Absorptionsgefäß nach beendeter Probenahme wird analog verfahren.

Die Probenahme selbst wird so durchgeführt, daß 1 Liter Luft innerhalb mindestens 30 min durch die Absorptionslösung gesaugt wird. Um das H_2S-haltige Gasgemisch eine möglichst große Flüssigkeitssäule passieren zu lassen, werden für die Absorption 20—21 ml Zinkacetatlösung verwendet, deren Gehalt von 0,5 auf 1% $Zn\,(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ heraufgesetzt worden ist.

Durch diese Maßnahme ist die vollständige Absorption des Schwefelwasserstoffes bis zu einer Konzentration von 50 μg/l Luft, d. i. 50 mg H_2S je m^3 Luft gewährleistet.

Bei der Überprüfung der H_2S-Bestimmung in Modellversuchen durch Einleiten bekannter H_2S-Gasmengen in die Absorptionslösung und anschließende Umsetzung zu Methylenblau wurden die gleichen Extinktionen erhalten wie beim direkten Ansatz der Eichlösungen mit kolloidaler Zinksulfidlösung.

So ergab eine etwa 5 μg H_2S/25 ml entsprechende Eichlösung von kolloidalem Zinksulfid nach dem Umsatz zu Methylenblau eine Extinktion von 0,09518.

Nach dem Infreiheitsetzen des Schwefelwasserstoffs durch Schwefelsäure und Übertreiben dieser Menge H_2S in die Absorptionslösung und nach anschließender Umsetzung zu Methylenblau wurde eine Extinktion von 0,09050 gemessen.

Desgleichen ergab eine etwa 25 μg H_2S/25 ml entsprechende Eichlösung beim direkten Ansatz eine Extinktion von 0,4958 und nach dem Übertreiben des Schwefelwasserstoffs usw. eine Extinktion von 0,4924.

Für etwa 50 μg H_2S/25 ml wurden die Extinktionen analog zu 0,9374 bzw. 0,9311 gefunden.

Das Arbeitsverfahren zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs wurde im Prinzip nicht geändert. Wegen des für die Messung erforderlichen größeren Flüssigkeitsvolumens muß nach beendeter Probenahme lediglich die CS_2-Absorptionslösung in einen 25-ml-Meßkolben übergeführt und mit reiner Absorptionslösung (Viles'sches Reagens) zur Marke aufgefüllt werden. Anschließend wird unter Verwendung der Quecksilberdampflampe und des Filters Hg 436 im Elko II gemessen.

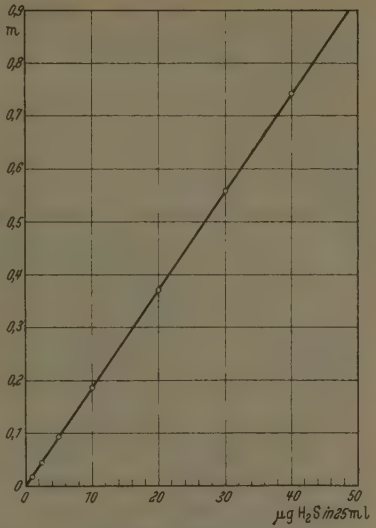


Abb. 2. Standardkurve für die Mikro-H_2S-Bestimmung (Elko II)

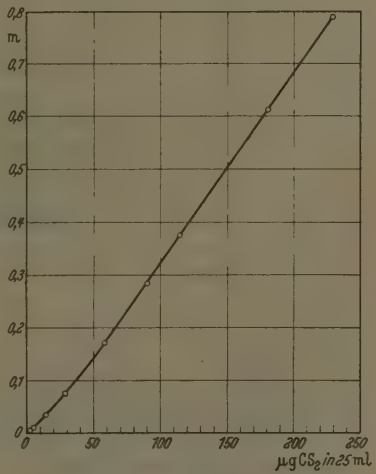


Abb. 3. Standardkurve für die Mikro-CS_2-Bestimmung (Elko II)

In unserer ersten Veröffentlichung wurde darauf hingewiesen, daß die Extinktion im Konzentrationsbereich über 5 μg/2,5 ml mit der Konzentration streng proportional ist und die Kurve unter 5 μg von der Geraden abweicht. Bei unseren jetzigen Untersuchungen, die mit dem objektiv messenden Elko II durchgeführt wurden, haben wir auch bei höheren Konzentrationen eine leichte Zunahme der Extinktionen über die Proportionalität hinaus festgestellt. Es ist daher zweckmäßig, bei Anwendung der Methode eine Eichkurve herzustellen. Ob dieser Unterschied gegenüber unseren ersten Messungen darauf zurückzuführen ist, daß mit dem verwendeten Elko II exaktere Messungen möglich sind, oder darauf, daß gleiche

Konzentrationen in einer größeren Verdünnung gemessen werden mußten — worauf bereits hingewiesen wurde — läßt sich nicht übersehen.

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Standardkurven für die H_2S- und CS_2-Bestimmung wiedergegeben.

Durch Verwendung des sehr empfindlich und sehr genau messenden Elko II konnten wir die Empfindlichkeit von 0,125 mg/m³ für die H_2S-Bestimmung und von 0,7 mg/m³ für die CS_2-Bestimmung erreichen wie bei unseren früheren Untersuchungen, obwohl wir die zu messenden Lösungen auf ein Volumen von 25 ml auffüllen mußten.

Die Untersuchungen auf Reproduzierbarkeit der angewandten Verfahren ergaben für den Ansatz der Eichlösungen aus je 15 Einzelbestimmungen für die H_2S-Bestimmung und aus je 10 Einzelbestimmungen für die CS_2-Bestimmung folgende relativen Standardabweichungen:

0,125 µg H_2S in 25 ml	± 8,9 %	0,7 µg CS_2 in 25 ml	± 10,5 %
0,25 µg H_2S in 25 ml	± 3,4 %	14 µg CS_2 in 25 ml	± 1,2 %
5 µg H_2S in 25 ml	± 0,98%	140 µg CS_2 in 25 ml	± 0,47%
10 µg H_2S in 25 ml	± 0,55%	280 µg CS_2 in 25 ml	± 0,41%
40 µg H_2S in 25 ml	± 0,43%		
50 µg H_2S in 25 ml	± 0,68%		

W. Sonnenschein, Spinnfaser-A.G., Kassel-Bettenhausen, Postfach 23.

Nachtrag zu der Arbeit

Die Bestimmung geringer Phosphatmengen neben großen Mengen Vanadat[2]

Von

S. Hartmann

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

W. Fischer, R. Paul und H.-J. Abendroth[1] haben zwei Methoden zur Abtrennung geringer Mengen Phosphorsäure von Eisen und Vanadin beschrieben.

Bei der ersten Methode erfolgt die Abtrennung mit Hilfe eines Ionenaustauschers, ähnlich wie ich dies in meiner Arbeit ausführte.

Nach der zweiten Methode geschieht die Trennung durch Verteilung zwischen Äthylacetat und Wasser.

Es ist mir leider erst jetzt möglich, auf diese Mitteilung von Fischer, Paul u. Abendroth hinzuweisen, da mir das Original nicht zugänglich ist und das Referat darüber in dieser Zeitschrift erst erschien, als meine Veröffentlichung schon in Druck gegeben war.

Literatur

[1] Fischer, W., R. Paul u. H.-J. Abendroth: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 38 (1955); vgl. diese Z. **150**, 286 (1956). — [2] Hartmann, S.: diese Z. **151**, 332 (1956).

Chem.-Ing. S. Hartmann, Greiz-Obergrochlitz (Thüringen), Am Heidehang 31

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenspektrometrische Analyse. T. N. Rhodin[1] beschreibt eine Methode, nach der dünne Schichten (1—100 γ/cm^2) röntgenspektrometrisch im wesentlichen auf *Chrom*, *Eisen und Nickel* analysiert werden können, und die sich gegenüber den mikrochemischen Methoden, soweit sie überhaupt anwendbar sind, schneller durchführen läßt. Die Untersuchungen wurden durchgeführt an Filmen von reinen Metallen und austenitischen rostfreien Stählen sowie an Oxydfilmen. Das Röntgenspektrometer der North American Philips Co. mit Lithiumfluorid-Plankristall, sowie einer Wolframröhre wurde mit 50 kV und in den meisten Fällen mit 35 Milliamp. betrieben. Als Empfänger dienten argongefüllte Zählrohre. Zur Messung wurden für alle Elemente die Kα-Linien herangezogen mit Ausnahme von Molybdän und Niob, bei denen auch die Lα-Linien gemessen wurden. Vor der quantitativen Bestimmung wurde eine Übersichtsanalyse durchgeführt, bei der mit einer Geschwindigkeit von 0,5°/min der interessierende Winkelbereich registriert wurde. Eingangs geht Verf. eingehend auf die Schwierigkeiten der Probenahme und Halterung der Proben ein. Als Probenträger wird ein Mylar-Polyester-Film als geeignet angegeben, auf den die untersuchten Metall- sowie Oxydschichten aufgebracht werden. In weitem Umfang wurden Untersuchungen über den Einfluß der Schichtdicke angestellt, deren Meßwerte in Tabellen und Diagrammen für reine Metalle, Stähle und Oxyde angegeben werden. Die spezifischen Intensitäten ([Counts/sec]/[γ/cm^2]) zeigen nur geringfügige Abhängigkeiten, so daß dafür keine Korrekturen notwendig sind und die Eichkurven (Counts/sec gegen γ/cm^2) mit Proben aus reinen Metallen aufgenommen werden konnten. Zum Schluß werden in einer Übersicht mikrocolorimetrische und röntgenspektrometrische Werte miteinander verglichen. Die Übereinstimmung bei Eisen, Nickel und Chrom ist sehr gut, während Niob und Molybdän größere Abweichungen zeigen. Die Siliciumbestimmung ließ sich nicht durchführen F. Rosendahl

Flammenphotometrie. M. Whisman und B. H. Eccleston[2] bauten ein normales Beckman DU-Flammenphotometer in ein selbstregistrierendes um, um in kurzer Zeit mit wenig Probenlösung Spurenbestimmungen in Dieselölen durchführen zu können. Dazu ersetzten sie die Photozelle durch einen 1 P 28-Multiplier mit Zubehör und sahen einen Antrieb für die Wellenlängeneinstellung vor, der synchron mit einem Speedomax-Schreiber (1 sec Vollausschlageinstellzeit) lief. Diese Umbauten ermöglichten es, daß 10 ml Probenlösung ausreichten, um das Spektrum von 700—275 mμ zu registrieren. Unter Verwendung eines Wasserstoff-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1857—1861 (1955). E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington. Del. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1861—1869 (1955). Bur. Mines, Bartlesville, Okla (USA).

Sauerstoffgemisches als Heizgas und bei 0,05 mm Spaltbreite registrierten sie die *Spektren von Barium, Bor, Calcium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Eisen, Blei, Lithium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kalium, Rubidium, Silber, Natrium, Strontium, Thallium, Titan und Vanadium*, die in der Arbeit dargestellt sind. In einer Tabelle sind die registrierten Meßwerte für verschiedene Konzentrationen solchen gegenübergestellt, die sich bei fester Wellenlängeneinstellung ergaben. Unter der Voraussetzung linearer Eichkurven sind in der Tabelle außerdem die Nachweisgrenzen für beide Meßmethoden angegeben. Durch die Registrierung ergibt sich nur eine geringfügige Einbuße an Nachweisempfindlichkeit. Zur quantitativen Bestimmung wurden die Intensitäten nicht auf ein Referenzelement bezogen, sondern absolut den Registrierstreifen entnommen, wobei allerdings die Untergrundintensität abgezogen wurde. Um auf diese Weise brauchbare Ergebnisse zu bekommen, brannten Verff. mehrmals am Tage eine Lösung mit 12 ppm Strontium ab und regulierten Brenner und elektrische Empfindlichkeit auf konstante Intensität der Linie 460,7 mμ ein. Verff. geben eine mittlere Abweichung von $\pm 2\%$ vom wahren Gehalt an. Zum Schluß werden noch einige Beispiele von *Öluntersuchungen* erwähnt, deren Spektren ebenfalls abgebildet sind. Die Öle wurden dazu naß verascht, um eine Anreicherung der Metalle zu erzielen. F. Rosendahl

Über einen modifizierten Beckman-Typ-Zerstäuber für das Perkin-Elmer Flammenphotometer berichtet R. T. Mueller[1]. Die Länge der Auszugscapillare nach der Biegung beträgt 0,5 mm, die Austrittsöffnung wird auf die Hälfte verengt (siehe Abb. 1). Mit einem Luftdruck von etwa 0,7 atü werden etwa 2,5 ml/min zerstäubt. Der Zerstäuber wird durch eine Gummimanschette befestigt, die Proben werden aus einem 5 ml-Bechergläschen angesaugt, das auf einem federndem Halter steht. Es kann ohne Wartezeit sofort nach jeder Ablesung eine neue Probe zerstäubt werden, so daß man zwei Proben je Minute verarbeiten kann. Capillarrohr: (alle Maße in Millimeter) Außendurchmesser 6, Bohrung: 0,50, Eintrittsöffnung: 0,50, Austrittsöffnung: 0,25, Außendurchmesser: 1,0. Luftkammer: Außendurchmesser: 12, Länge: 30, Austrittsöffnung: 2,0, Lufteinlaßöffnung: 5, Stutzen: 40. H. Pohl

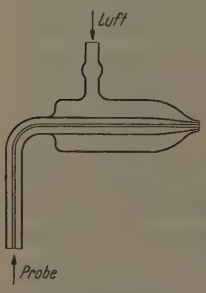


Abb. 1. Modifizierter Beckman-Typ-Zerstäuber nach Mueller

Ein Flammenphotometer, bei dem abweichend von den üblichen Instrumenten, die alle nach dem Monochromatorprinzip arbeiten, gleichzeitig mehrere Elemente photoelektrisch ausgewertet werden können, bauten B. L. Vallee und M. Margoshes[2]. Der große Vorteil eines solchen Gerätes, das in seinem mechanischen Aufbau dem Quantometerprinzip folgt, liegt in der erheblich kürzeren Analysenzeit und dem geringeren Probenverbrauch, wenn mehrere Elemente in einer Lösung unter denselben Flammenbedingungen nachzuweisen sind. An Stelle der Kamera eines gewöhnlichen 1,5 m Gitterspektrographen (Jarrell-Ash, Gitter: 15000 Linien/inch) werden zwei Laufschienen montiert, auf denen sich Multiplier in Gehäusen mit Austrittsspalten von 0,4 mm so bewegen lassen, daß die Spalte in der Brennebene des Spektrographen liegen und das Licht auf die Photokathoden fällt. Für Natrium 5890 Å, Calcium 5498 Å, Strontium 4607 Å und Magnesium 3705 Å wurden RCA-

[1] Analyt. Chemistry 27, 1848 (1955). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 175—179 (1956). Harvard Medical School and Peter Bent Bringham Hospital, Boston, Mass. (USA).

1 P 28-Multiplier und für Kalium 7664 Å RCA-1 P 22-Multiplier verwendet. Zu jedem Multiplier gehört eine elektronisch gesteuerte Hochspannungsversorgung und ein Verstärker, der verschiedene abgestimmte Präzisionseingangswiderstände besitzt, so daß die Empfindlichkeit um einen Faktor 1000 variiert werden kann. Die Verstärker selbst sind Gleichspannungsverstärker, bei denen eine Möglichkeit vorgesehen ist, den Dunkelstrom und Untergrund zu korrigieren. An jedem Verstärker ist ein Mikroamperemeter angeschlossen, auf dem die Meßwerte abgelesen werden. Zur Erprobung des Instrumentes wurden gleichzeitige Analysen von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Strontium durchgeführt, wobei die Gehalte zwischen 0,01 ppm und 1000 ppm lagen. In einem Diagramm sind mit Ausnahme von Strontium die Eichkurven angegeben, die sich jeweils über 4 Zehnerpotenzen erstrecken und teilweise auch in diesem Bereich linear verlaufen. Als *Bestimmungsgrenzen* werden angegeben: *Natrium 0,01 ppm*; *Calcium 0,1 ppm*; *Strontium 0,1 ppm*; *Kalium 1 ppm*; *Magnesium 3 ppm*. In einer Tabelle sind Meßwerte angegeben, die an verschiedenen Tagen bestimmt wurden, und die die gute Stabilität des Instrumentes erkennen lassen. Selbstverständlich können Temperaturschwankungen, Differenzen in der Druckeinstellung am Brenner usw. Verschiebungen der Eichkurven hervorrufen, doch lassen sich diese Fehler durch häufigere Überprüfung der Eichkurve mit einer Testlösung weitgehend vermeiden. In einer Stunde können mit diesem Instrument etwa 25 Lösungen auf vier bis fünf Elemente untersucht werden und normalerweise genügt 1 ml Lösung zur Analyse.

M. Margoshes und B. L. Vallee[1] stellten mit ihrem neu entwickelten Mehrfachkanal-Flammenphotometer[2] *Untersuchungen über den Einfluß fremder Ionen auf die gleichzeitige flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Magnesium* an. Die Verff. unterteilten dabei in den Einfluß der Kationen untereinander und den Einfluß der eventuell vorhandenen Anionen. Ihre Versuche lieferten über den *Kationeneinfluß* folgende Ergebnisse: Der Intensität des Calciumbandenkopfes bei 5498 Å überlagern sich additiv Untergrundintensitäten, die von den einzelnen anderen Kationen herrühren. In mehreren Diagrammen wird für dieses Beispiel gezeigt, daß nach Abzug des Untergrundes die Intensität des Calciumbandenkopfes unbeeinflußt bleibt von den übrigen Beimengungen. Für die übrigen Elemente sind solche Untersuchungen allerdings nicht beschrieben. Es wird mitgeteilt, daß mit dem Mehrfachkanal-Flammenphotometer derartige Untergrundkorrekturen automatisch erledigt werden können. Ansonsten schlagen Verff. vor, die Untergrundstrahlungen der einzelnen Elemente als Funktion ihrer Konzentration an der Stelle der zu korrigierenden Analysenlinien festzulegen und bei der Auswertung durch schrittweise Annäherung zu berücksichtigen. Diese Korrekturmöglichkeit wird an Hand eines Beispiels erläutert. — Als Beispiel für die *Anionenbeeinflussung* werden Untersuchungen mit Oxalat, Sulfat, Phosphat, Nitrat, Chlorid und Aluminium, das wahrscheinlich als Aluminat vorliegt, beschrieben. Hierbei zeigt sich bei der Calciumanalyse, daß Aluminium, Oxalat-, Sulfat- und Phosphat-Ionen, solange sie in einer geringeren oder nahezu gleichen molaren Konzentration wie das Calcium vorliegen, die Calciumintensität herabdrücken. Sobald die Konzentrationen höher werden, tritt keine weitere merkenswerte Änderung in der Beeinflussung mehr ein. Ähnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt, liegt der Fall beim Strontium. Verff. berichten, daß für Magnesium ähnliche Beobachtungen bei Sulfat und Phosphat gemacht wurden. Die Kaliumintensität zeigt sich unempfindlich gegen Beeinflussungen und an Natrium wurden keine Untersuchungen vorgenommen. Die

[1] Analyt. Chemistry 28, 180—184 (1956). Harvard Medical School and Peter Bent Bringham Hospital, Boston, Mass.

[2] Analyt. Chemistry 28, 175 (1956); vgl. das vorstehende Referat.

Ursache für die Intensitätsbeeinflussung durch die verschiedenen Anionen suchen die Verff. in den verschiedenen Höhen der Schmelz- und Siedepunkte für die einzelnen chemischen Bindungszustände. Sie geben für die einzelnen Fälle Reaktionsmöglichkeiten an, die zu geringerer Emission führen können. In diese Überlegungen ordnen sie noch Versuche ein, bei denen verschiedene feste Calciumsalze in Flammen verschiedener Temperatur verdampft wurden. F. ROSENDAHL

Über einige analytische Anwendungen von Remissionsmessungen berichten R. B. FISCHER und F. VRÁTNÝ[1]. Sie verwenden hierzu das Ergänzungsgerät zum Beckman-Spektralphotometer, das die diffuse Reflexion von kompaktem Material und von Pulvern zu messen gestattet. — Im ersten Teil der Arbeit werden Messungen an Filterpapierstreifen, die in gefärbte Lösungen getaucht und anschließend getrocknet wurden, mitgeteilt. Dabei zeigt sich, daß die Remissionsspektren für Malachitgrün und zum Teil auch für Kupfertetrammin mit dem Verlauf der Durchlässigkeit der entsprechenden Lösungen übereinstimmen. Für Kupfertetrammin, Eisenthiocyanat, Malachitgrün und Kongorot werden für bestimmte Wellenlängen Konzentrationseichkurven angegeben, die zwischen 20 und 80% Remission nahezu linear sind [Ordinate 100 minus % R, Abszisse log Konz. (g/l)]. Die entsprechenden Eichkurven der Lösungen bei direkten Absorptionsmessungen können nur bei geringeren Konzentrationen und für einen kleineren Konzentrationsbereich aufgestellt werden. — Als Papier eignet sich besonders ein solches hoher Porösität und großer Remission. In der vorliegenden Arbeit wurde das Papier Whatman Nr. 2 verwendet. Die Trockenzeit der Papiere muß standardisiert und sorgfältig eingehalten werden. Demgegenüber sind die Ergebnisse von der Eintauchzeit der Papiere in die gefärbten Lösungen unabhängig. — Der zweite Teil der Arbeit gibt Untersuchungen an Pulvern wieder, die mit Magnesiumcarbonat gemischt und in einen Aluminiumteller gepreßt wurden. Als Standard diente ein Magnesiumcarbonatblock. Auch hier werden für Kongorot, Naphtholgelb S und Eisen(III)-oxyd zwischen 20 und 80% Remission in Abhängigkeit von der Konzentration lineare Eichkurven erhalten (Ordinate 100 minus % R, Abszisse log Gew.-%). Da die Analyse von Pulvern mit mehreren gefärbten Komponenten schwierig ist, lassen sich nur solche mit einem gefärbten Bestandteil durch Remissionsmessungen analysieren. H. SPECKER

Ultrarotspektralanalyse. *Einen Überblick über die neuere apparative Entwicklung der Spektrophotometrie im UR,* im sichtbaren Bereich und UV, in der Nephelometrie und Flammenphotometrie gibt N. H. E. AHLERS[2]. Verf. behandelt die Fortschritte bei der automatischen Registrierung, bei der Beseitigung von Störeinflüssen usw., ferner die Technik der Probenvorbereitung, die Differentialspektralphotometrie, die Flammenspektrometrie und die photometrische Auswertung von Papierchromatogrammen. Die Vor- und Nachteile einiger neuer Geräte werden erörtert.

Die Bestimmung der integralen UR-Absorption wird seit längerer Zeit für Untersuchungen der Korrelation charakteristischer Banden, des Dipolmoments und in der Gruppenanalyse benutzt. Jedoch läßt sich die integrale Absorption mit Vorteil auch in der Vielkomponentenanalyse verwenden. Die Ursachen liegen in der besseren Erfüllung des BEERschen Gesetzes wegen des viel geringeren Einflusses der spektralen Spaltbreite und in der größeren Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Werte. Demgegenüber stehen als Nachteile das ungünstigere Verhältnis der Koeffizienten der analytischen Matrix und die schwierigere Korrektion für Streustrahlung. Von V. Z. WILLIAMS, V. J. COATES und F. GAARDE[3] wird nun ein Zusatz-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 588—593 (1955). Univ. Bloomington, Ind.
[2] Chem. and Ind. **1956**, 93—96. Unicam Instruments Ltd., Cambridge (England).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 2017—2018 (1955). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn.

gerät für ein Doppelstrahlspektrometer (Perkin-Elmer Mod. 21) beschrieben, das während der Aufnahme eines Spektrums gleichzeitig die integrale Absorption über die Wellenlänge oder Wellenzahl mißt und an einem Zählwerk anzeigt. Eine zusätzliche Feder markiert den Wert der integralen Absorption von Zeit zu Zeit am Rande des Spektrendiagramms. Es wird so die zeitraubende und fehlerhafte manuelle Umzeichnung der Spektren in das logarithmische System und die Planimetrierung erspart. Die logarithmische Transformation der Durchlässigkeitswerte wird über einen entsprechenden Kurvenkörper vorgenommen, die Integration über einen „ball-and-disk"-Integrator. Die Genauigkeit des Instruments ist bis zur Extinktion 1 etwas besser als die der Extinktionsmessung, die Reproduzierbarkeit über 12 Messungen in 24 Std wird besser als $\pm 0{,}2\%$ angegeben; insbesondere wird bei der Integration über das Rauschen gemittelt, so daß unsichere Bestimmungen der Extinktionswerte sich nur unwesentlich auf die integrale Absorption auswirken.

H. Specker

Massenspektrometrie. F. W. McLafferty[1] schildert die *Vorteile und verschiedenen Möglichkeiten der quantitativen und qualitativen Analyse und Strukturaufklärung* mit dem Massenspektrometer mit geheiztem Gaseinlaßsystem. An Hand einer Reihe von Beispielen wird die Analyse komplexer Gemische und die Aufklärung der Konstitution ihrer unbekannten Bestandteile erläutert. Die Beispiele reichen von Benzolextrakt aus phenolhaltigen Abwässern, Aromaten, Naphtenen über Polyene und Aliphaten zu Siloxanen und Titantetrachlorid. — Bei der Dow Chemical Corp. werden zur Zeit 10000 Proben jährlich massenspektrometrisch untersucht.

Die Sorption im Gaseinlaßsystem eines Consolidated Massenspektrometers Typ 21-102, die sich aus der Adsorption an den Wänden des Systems, der Löslichkeit in organischen Substanzen, die an diesen Wänden haften, und der Schwerflüchtigkeit der betreffenden Substanz zusammensetzt, benutzt S. Meyerson[2] zur *Spurenanalyse*. Der Verf. gibt Fälle an, wo die Verunreinigungen schwächer oder stärker sorbiert werden. Als Beispiel der ersten Art dient 2-Methylbenzothiophen, als solches der zweiten Art 2-Phenyl-3-methylbutan. Die sorbierten Substanzen werden durch einen oder mehrere Runs mit Wasser desorbiert, nachdem zuvor die Analysenmischung analysiert worden war. Durch die Desorption mit Wasser werden die sorptiv gebundenen Substanzen zur Ionenquelle befördert. Wasser wird wegen seines niedrigen Molekulargewichtes verwendet, da so die Bestimmungen am wenigsten gestört werden. Nach diesem Verfahren lassen sich z. B. in 3-Phenyl-3-methylhexan noch 0,02 Vol.-% Benzol und 0,01 Vol.-% Äthylbenzol nachweisen.

J. Rasch

Papierchromatographie. E. Steinegger und F. Ochsner[3] beschreiben einige *technische Verbesserungen der Papierchromatographie in bezug auf das Imprägnieren des Papiers, das Auftragen der Substanz und die Herstellung von Cellulosesäulen.* Außerdem wird folgende einfache Methode für das quantitative Eluieren mit möglichst wenig Lösungsmittel angegeben. An ein gewöhnliches Glasrohr (Abb. 1, S. 118) wird ein Stück Capillarrohr angeschmolzen und mit Cellulosepulver gefüllt. Zum Abschluß der Cellulosesäule nimmt man oben und unten etwas Watte. Das oval ausgeschnittene und auf beiden Seiten spitz zulaufende Papier wird mit Hilfe des unteren Wattestopfens in der Cellulosesäule befestigt. Das so vorbereitete Glasrohr setzt man mittels eines Stopfens, der eine Kerbe haben kann, in ein Rundkölbchen

[1] Analyt. Chemistry **28**, 306—316 (1956). The Dow Chemical Co., Midland, Mich.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 317—318 (1956). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

[3] Pharmac. Acta Helvetiae **30**, 345—350 (1955). Univ. Bern (Schweiz).

ein. Die Zuführung der Eluierflüssigkeit erfolgt durch das Glasrohr. Die Zuflußgeschwindigkeit, die durch die anzuwendende Menge des Cellulosepulvers reguliert werden kann, sollte dem Aufsaugevermögen des Papiers entsprechen. Dadurch vermeidet man ein Ablaufen an der Oberfläche und beschränkt die Flüssigkeitsmenge auf das absolut nötige Minimum. Das Lösungsmittel selbst kann wenn nötig im Vakuum entfernt werden. H. Meyer, Stuttgart

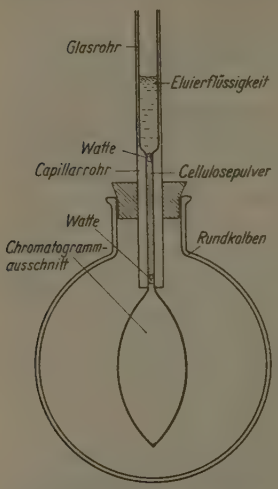


Abb. 1. Apparatur zur Eluierung von Chromatogramm-ausschnitten nach Steinegger und Ochsner

Über Luminol als Nachweisreagens in der Papierchromatographie berichten V. Moučka und R. Pařízek[1]. Die Oxydation von 3-Aminophthalhydrazid (Luminol) durch Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung in Gegenwart von Katalysatoren (Metallsalzen, organischen Komplexen) ist gekennzeichnet durch eine intensiv blaue Chemilumineszenz[2]. Nach Beschreibung gewisser Verbesserungen in der Herstellung und Reinigung von Luminol geben die Verff. folgende Anwendungsbeispiele: *Nachweis von Peroxydase.* Auf einer mit Wasserdämpfen gesättigten Scheibe von Whatman-Papier Nr. 4 werden je 10 μl der wäßrigen Lösung der Peroxydasen aufgetragen und mit Aceton—Wasser (4:1) als Laufmittel nach der Rundfiltermethode chromatographiert. Nach dem Trocknen besprüht man mit dem Nachweisreagens (0,5 g Luminol gelöst in 50 ml 0,5%iger Natronlauge, versetzt mit 15 ml 3%iger H_2O_2-Lösung und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). In der Dunkelkammer leuchten die Peroxydasezonen. — In ähnlicher Weise kann die schwache Lumineszenz der Reagenslösung zum *Nachweis von* Fe^{III}, Bi^{III} (die die Lumineszenz stark erhöhen) *oder* Hg^{II} (das die Lumineszenz vollständig unterdrückt) benutzt werden. — *Papierchromatographie der Cyclophthalhydrazide.* Man trägt die Substanzen (40—50 μg) auf das mit Wasserdampf gesättigte Whatman-Papier Nr. 4 auf und verwendet das Gemisch n-Butanol -Eisessig—Wasser (4:1:5) oder mit Wasser gesättigtes Hexanol als Laufmittel. Nach dem Trocknen des Chromatogramms bei 80° C besprüht man mit einer Lösung von 0,14 g Hämin in 100 ml 0,1%iger Natronlauge, läßt trocknen und besprüht dann mit 3%iger H_2O_2-Lösung. Nach 60 min beobachtet man in der Dunkelkammer schon mit freiem Auge eine intensive Chemilumineszenz. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt etwa 8 μg/cm². Das Verfahren kann auch zur *Reinheitsprüfung von Luminol* dienen.
A. Kurtenacker

Über „Multiplots" in der Papierchromatographie berichtet B. Erdem[3] bei Systemen, die Cd^{++} und NH_3 enthalten[4]. In geeigneten Lösungsmittelsystemen lassen sich durch Sprühen mit Quercetin bis zu 3 deutlich abgegrenzte Flecken im Papierchromatogramm erkennen. Von den 11 untersuchten Lösungsmitteln erwies sich besonders Propanol/2 n NH_4OH als geeignet. Das Verhältnis der beiden Komponenten

[1] Chem. Listy **50**, 312—314 (1956) [Tschechisch]. Chem. Gewerbeschule und Ostböhmische chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] Über Luminol als Indicator in der Maßanalyse vgl. diese Z. **149**, 131 (1956).

[3] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **20**, 332—345 (1955). Univ. Istanbul (Türkei).

[4] Frühere Mitt. B. Erdem und H. Erlenmeyer: Helv. chim. Acta **37**, 2220 (1954).

wurde nun variiert und beim Verhältnis 2 n NH_4OH : Propanol = 40 : 60 die deutlichste Aufspaltung in 3 getrennte Flecken erzielt, die schwachgelb, citronengelb und braun bzw. im UV-Licht gelbbraun, gelbleuchtend und dunkelviolett gefärbt waren. In allen 3 Flecken wurde Cadmium mikrochemisch durch RbCl als $Rb_4[CdCl_6]$-Kristalle nachgewiesen. Ohne NH_3-Zusatz wurde bei gleicher Arbeitsweise nur der oberste der 3 Flecken erhalten. Um die Vermutung zu bestätigen, daß die 3 Flecken verschiedenen Cadmiumamminkomplexen zuzuordnen sind, wurden solche Komplexe aus einer Cd-acetatlösung mit steigenden Mengen 0,1 n Ammoniaklösung erzeugt und je 1 Tropfen auf Whatman 1-Papier getüpfelt. Nach dem Trocknen und Besprühen mit Quercetin zeigten sich die gleichen Färbungen wie bei den beschriebenen 3 Flecken. — *Arbeitsweise.* Auf Whatman 1-Papier (25 × 40 cm) werden 2,5 cm vom unteren Rand der Schmalseite mit einer 0,1 ml fassenden Mikrobürette je etwa 0,003 ml Lösung mit 2—6 μg Substanz aufgetragen und mit einem Föhn eingetrocknet. Das zu einem Zylinder mit durchsichtigem Klebstreifen zusammengeheftete Papier wird dann nach der aufsteigenden Methode in Akkumulatorengefäßen mit plangeschliffenem oberen Rand und aufgeschliffenen Deckglasplatten (24 × 20 × 48 cm) 14 Std bei annähernd konstanter Temperatur (20—22° C) entwickelt. Das Lösungsmittelgemisch befindet sich in einer Kristallisierschale von 15 cm ⌀ am Boden des Gefäßes. Auf die Reinheit des Lösungsmittels muß besonders geachtet werden. Es wird 12 Std vor Gebrauch hergestellt und verschlossen aufbewahrt. Das entwickelte Chromatogramm wird 1 Std bei 50° C getrocknet, an den Klebstellen aufgeschnitten, von oben nach unten in einem gut ziehenden Abzug möglichst gleichmäßig und nicht zu stark mit Quercetin besprüht und 0,5—2 Std getrocknet.

B. Erdem[1] untersucht weiter die „Multiplots" bei Na_2HAsO_4-Lösungen und Fe^{II}-Komplexen. Na_2HAsO_4-Lösungen (p_H = 8) werden in verschiedenen Mengen aufgetragen, aufsteigend mit Butanol/Essigsäure/Acetessigester oder Benzol/Äthanol/Wasser (40 : 55 : 5) 14 Std entwickelt und mit $AgNO_3$-Lösung besprüht. Wie bei den von A. S. Curry[2] mit Na_2HPO_4-Lösungen durchgeführten Versuchen wurden 2 Flecke erhalten, die vermutlich den Ionen $HAsO_4^{2-}$ und $H_2AsO_4^-$ zugeordnet werden müssen. Versuche mit Arsensäure und tertiären Arsenaten zeigten keine Aufspaltung. — Fe^{++} in Form des Mohrschen Salzes bei Gegenwart von Acetessigsäure als Komplexbildner wurde mit Butanol/Eisessig/Acetessigester/Wasser (100 : 50 : 20 : 150) 21 Std entwickelt und mit verdünnter $(NH_4)_2S$-Lösung besprüht. Es zeigten sich 2 Flecke mit sehr verschiedenen R_f-Werten (0,85 und 0,50). Ein in gleicher Weise mit $Fe(NO_3)_3$-Lösung durchgeführter Kontrollversuch bewies, daß der Fleck mit dem R_f-Wert 0,85 dem Fe^{3+}-Ion zugeordnet werden muß. Die Methode kann also zum Nachweis von Spuren Fe^{3+} in Fe^{2+}-Salzen dienen. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie im vorst. Referat beschrieben. Hildegard Pluskal

Über neue Verbesserungen der qualitativen Schnellanalyse berichtet A. Schleicher[3] an Hand des Werkes von G. Charlot, D. Bézier und R. Gauguin[4]. Das Verfahren der Schnellanalyse besteht darin, daß unter Verzicht auf einen systematischen Analysengang die häufiger vorkommenden Metalle und Säurereste durch empfindliche und möglichst selektive Einzelreaktionen in getrennten Teilen (meist in je 1 Tropfen) der ursprünglichen Probe nachgewiesen werden. Der Verf. hebt als Vorteile des Ver-

[1] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **20**, 346—348 (1955).

[2] Nature (London) **171**, 1026 (1953).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 663—666. Techn. Hochschule Aachen.

[4] Analyse qualitative rapide des cations. 2. Aufl. Verl. Dunod, Paris 1950; vgl. diese Z. **147**, 23 (1955); siehe auch A. Schleicher: Qualitative Schnellanalyse. Berlin 1954; vgl. diese Z. **147**, 23 (1955).

fahrens hervor den geringen Materialverbrauch, den Ausschluß von H_2S, die Möglichkeit der Nachprüfung jeder Reaktion unmittelbar in der ursprünglichen Probe. Die sehr entwicklungsfähige Methode ermöglicht eine rasche Orientierung über die Zusammensetzung einer Probe, wobei aber zur Vermeidung von Fehlschlüssen stets gewissenhaft anzugeben ist, auf welche Ionen geprüft wurde und welche Empfindlichkeiten die angewendeten Reaktionen besitzen. Für die Spurensuche eignet sich das Verfahren nicht. A. KURTENACKER

Die Methoden zur Durchführung quantitativer mikrochemischer Trennungen werden von P.-E. WENGER und D. MONNIER[1] an Hand von 158 Literaturzitaten zusammenfassend und kritisch besprochen. Der Bericht ist in folgende Gruppen unterteilt: Fällung, Tarnungsreaktionen (Bildung von Komplexen), Titration, Destillation, Extraktion, Chromatographie (mit Einschluß der Ionenaustauscher), Elektrolyse, Polarographie, Spektrophotometrie. A. KURTENACKER

Über Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen berichtet H. GYSEL[2] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[3]. Es wird gezeigt, daß es auch mehr oder weniger bewußte Schätzungsanomalien gibt. Das früher empfohlene Schätzungsverfahren und die verbesserten Skalen an den Waagen haben sich bewährt. Die früher angegebenen psychologischen Fehlergrenzen (bis zu $\pm$ 4 μg je Wägung und bis $\pm$ 0,27% bei der C-Bestimmung) sind wahrscheinlich eher zu niedrig als zu hoch geschätzt.
A. KURTENACKER

Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure unter Verwendung von 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als komplexometrischem Indicator berichten H. FLASCHKA und H. ABDINE[4]. PAN bildet mit einer Reihe von Metallen (z. B. mit Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Cd, Fe) stabile, zum Teil sehr intensiv gefärbte Komplexe. Die Bestimmung der genannten Metalle läßt sich sowohl in essigsaurer als auch in ammoniakalischer Lösung durchführen. In ammoniakalischer Lösung werden allerdings Calcium, Magnesium und Mangan mittitriert. Da bei der direkten Titration mit Komplexon wegen der Farbschwäche einiger Metall-PAN-Komplexe und der Langsamkeit, mit der manche von ihnen reagieren, Schwierigkeiten auftreten, wird das Prinzip der Rücktitration angewendet. Wegen der Reaktionsträgheit des Indicatorkomplexes wird in heißer Lösung gearbeitet. *Arbeitsweise* a) *in saurem Medium:* Die annähernd neutralisierte Probelösung wird für je 50 ml Lösung mit 2—3 Tropfen 60%iger Essigsäure und einem Überschuß an 0,01 m Komplexonlösung versetzt (3,722 g Komplexon III werden in bidestilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst). Man erwärmt auf etwa 70—80° C, fügt 1—2 Tropfen 0,1%ige methanolische Indicatorlösung hinzu und titriert mit 0,01 m Kupfermaßlösung auf Violett. Dafür ist ein Kupferüberschuß erforderlich, der durch eine Indicatorkorrektur berücksichtigt werden muß. Korrekturfrei arbeitet man, wenn die violette Lösung mit Komplexonmaßlösung auf Gelb bzw. Grünlichgelb zurücktitriert wird. Durch die blaue Farbe des Kupferkomplexonats wird nämlich je nach Menge des vorhandenen Kupfers die Gelbfärbung mehr oder weniger nach Grün verschoben. b) *in ammoniakalischem Medium:* Nach vorausgegangener Neutralisation wird die Probe mit Komplexonüberschuß, Pufferlösung von p_H 10,0 (13,5 g Ammoniumchlorid werden mit 88 ml konz. Ammoniak in bidestilliertem Wasser zu 250 ml gelöst) und Indicator versetzt, erwärmt und wie beschrieben titriert. In essig-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1075—1095.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 577—590. CIBA, A.-G., Basel.
[3] GYSEL, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 266; vgl. diese Z. **149**, 199 (1956).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 770—777. Universität Graz.

saurer Lösung kann die Titration bei Gegenwart von Erdalkalien und nicht zu großen Manganmengen durchgeführt werden. Deren Bestimmung ist in ammoniakalischem Medium möglich. Auf diese Weise können in ein und derselben Lösung nach einander zwei Metalle titriert werden. z. B. Ni-Mg, Zn-Mn oder Fe-Ca. Im Gegensatz zu Eriochromschwarz T wird PAN durch Schwermetallspuren nicht blockiert und gestört. K. Machner

Die Inhibitionsanalyse, über die G. J. Henning[1] berichtet, bietet die Möglichkeit, den Wirkungsmechanismus bestimmter Verbindungen in der lebenden Zelle aufzuklären. Man prüft, welche Verbindungen als konkurrierende Antagonisten wirken können. Die theoretischen Grundlagen dieser auf der kompetitiven Hemmung beruhenden analytischen Methode werden behandelt, einige praktische Beispiele — Pantothensäure, Biotin und p-Aminobenzoesäure — werden besprochen. L. Acker

Bei der Titration von Arsenit und Thiosulfat mit Jod kann nach N. A. Gibson und R. A. White[2] beim Endpunkt das überschüssige Jod als Triphenylmethylarsoniumtrijodid $[(C_6H_5)_3CH_3AsJ_3]$ mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert werden[3]. Das Verfahren hat den Vorzug, daß es auch bei Anwesenheit stark gefärbter Ionen durchgeführt werden kann. Cu^{II}-Ionen stören. — *Ausführung.* Zur Probelösung gibt man 0,5 ml einer 1%igen Lösung von Triphenylmethylarsoniumjodid $[(C_6H_5)_3CH_3AsJ]$ und 5 ml $CHCl_3$ oder CCl_4. Man kann mit 0,1 bis 0,01 n Jodlösungen titrieren. Beim Endpunkt färbt sich die organische Phase infolge Bildung des Trijodids gelbbraun. G. Denk

Die Silber- oder Halogenidbestimmung in Lösungen mit Silberhalogenidsuspensionen haben I. M. Kolthoff und J. T. Stock[4] untersucht. An Stromspannungskurven von Aufschlämmungen in 0,02 m Kaliumnitratlösung und bei geringen Mengen Silbernitratzusatz wird beobachtet, daß der freien Silber-Ionenkonzentration proportionale Stufen erhalten werden, sobald ein Zusatz von 0,02% Gelatine erfolgt, wodurch eine Halogenidfilmbildung auf der Elektrode verhindert wird. Ohne Gelatinezusatz werden unzuverlässige Stufenhöhen beobachtet, es finden auch Diffusionsstromabnahmen statt, da Silber stärker an Halogenid adsorbiert wird als an Platin. Unter Ausnützung dieser Beobachtungen wird festgestellt, daß 10^{-2} bis 10^{-3} m Lösungen von Bromid bei 0,02% Gelatinezusatz und bei einem Potential Null mit Silbernitratlösung auf 0,3% genau amperometriert werden können. Bei nur 0,01% Gelatinezusatz erhält man in 10^{-4} m Bromidlösungen auf 1% genaue Resultate, in 10^{-5} m Lösungen steigt der Fehler auf 2%. Noch verdünntere Lösungen werden besser in 0.01 n Salpetersäure mit 0,005% Gelatine und bei $+0{,}15$ V titriert. Der Fehler liegt in $2 \cdot 10^{-6}$ m Lösung bei 10%. In allen Fällen soll mit Blindproben verglichen werden. — Die Ergebnisse werden auch an Jodidlösungen bestätigt gefunden (10^{-5} m, 0,02% Gelatine, Fehler 1%). In 10^{-6} m Lösungen wird die Amperometrie ohne Gelatine empfohlen. K. Cruse

Die Bestimmung geringer Mengen Wasser und Essigsäureanhydrid in acetylierenden Reagentien (Eisessig) wird von L. H. Greathouse, H. J. Janssen und Ch. H. Haydel[5] auf Grund der exothermen Reaktion zwischen Wasser und

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 872—881 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **13**, 546—549 (1955). Univ. Sidney (Australien).

[3] Über weitere Anwendungen von Triphenylmethylarsonium-Ion als Extraktionsindicator vgl. N. A. Gibson und R. A. White, Anal. chim. Acta **12**, 115, 413 (1955); vgl. diese Z. **148**, 141 (1955/56); **149**, 217 (1956).

[4] Analyst (London) **80**, 860—870 (1955). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 357—361 (1956). South. Region. Res. Lab., New Orleans, La.

Essigsäureanhydrid thermometrisch durchgeführt. Sie wird durch Anwesenheit von Perchlorsäure als Katalysator beschleunigt. Zwei Verfahren werden beschrieben. Einmal führt man die Reaktion in einem Calorimeter (DEWAR-Gefäß) durch und bestimmt die Temperaturerhöhung, die ein direktes Maß für den im Unterschuß vorhandenen Reaktionspartner ist. Beim zweiten Verfahren wird der Gehalt eines der Reaktionspartner durch Titration mit dem anderen ermittelt. Beide Verfahren sind unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchzuführen. Der mehrfach durchbohrte Korkstopfen auf dem DEWAR-Gefäß wird mit Aluminiumfolie gegen Reagensdämpfe geschützt. Für jedes Calorimeter und Reagensgemisch sind Eichkurven anzulegen. — Als *Reagentien* werden vorbereitet: Wasserfreie Essigsäure. Man ermittelt in handelsüblicher Essigsäure den Wassergehalt durch Titration mit KARL-FISCHER-Reagens. Zu der Säure gibt man eine dem Wasser äquivalente Menge Essigsäureanhydrid, erhitzt einige Tage unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf über 100° C und prüft auf überschüssiges Wasser durch Zugabe von 1% Essigsäureanhydrid und 0,1% Katalysatorlösung (Volumenprozent). Eine Temperaturerhöhung von 14° C zeigt 1 g Wasser/100 ml Essigsäure an. Eine berechnete Menge Anhydrid wird zugegeben, um das restliche Wasser zu binden, ein Überschuß ist zu vermeiden. Katalysatorlösung: Einem Gemisch von 60%iger Perchlorsäure und 99,5%iger Essigsäure (1:20) fügt man eine dem Wassergehalt der beiden Säuren äquivalente Menge Essigsäureanhydrid hinzu. Dabei wird in Eiswasser auf unter 30° C gekühlt. Die Lösung, in gefrorenem Zustand bei 5° C aufbewahrt, behält ihre katalytische Wirkung etwa eine Woche. *Bestimmung von Wasser in Eisessig.* Zum Aufstellen der Eichkurve werden Essigsäurelösungen mit einem Wassergehalt zwischen 0,19 g und 4,44 g H_2O/100 ml Eisessig angesetzt. Man pipettiert in das DEWAR-Gefäß zu 300 ml dieser Lösungen 100 ml 98%iges Essigsäureanhydrid (die Temperatur beider Lösungen soll von der Raumtemperatur nicht mehr als um 1° C abweichen), mischt gut durch und notiert die niedrigste Temperatur. Nach Zugabe von 8 ml Katalysatorlösung wird die Temperaturerhöhung abgelesen. Proben mit unbekanntem Wassergehalt werden in gleicher Weise analysiert. Für die maßanalytische Bestimmung werden 100 ml der Probe in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben pipettiert. Ein mit Aluminiumfolie geschützter Korkstopfen, der für Thermometer, Bürettenspitze und Trockenrohr durchbohrt ist, verschließt den Kolben. Man fügt 2 ml Katalysator und 50 ml einer 2 m Lösung von Essigsäureanhydrid in wasserfreier Essigsäure hinzu. Dabei wird der Kolben geschüttelt und in einem Thermostaten auf Raumtemperatur gehalten. Das überschüssige Anhydrid wird mit 2 m H_2O-Lösung zurücktitriert (angesetzt mit wasserfreier Essigsäure). Nach jedem Zusatz wird im Wasserbad auf 2—3° C über Raumtemperatur gekühlt. Man fährt mit Zusätzen von 0,5 ml-Anteilen der Maßlösung fort, bis kein Temperaturanstieg mehr erfolgt. Für die genaue endgültige Titration gibt man 85% der Maßflüssigkeit rasch zu, wechselt dann das Thermometer (auf 0,1° C genau) gegen ein zweites mit einem Temperaturbereich von 18—34° C und einer Einteilung von 0,02° C aus. Man nimmt den Kolben aus dem Thermostaten, trocknet ihn ab, steckt ihn in einen Isolationsmantel aus 1,25 cm dickem Filz und beendet die Titration. Der Endpunkt ist überschritten, wenn ein Temperaturabfall beobachtet wird. Liegt der erwartete Wassergehalt höher als 15 mg Wasser/ml Eisessig, geht man von weniger als 100 ml Probe aus bei gleichem Überschuß an Essigsäureanhydrid. — *Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Eisessig.* Die Eichlösungen enthalten 8,75—26,20 Vol-% Anhydrid. Man mischt im DEWAR-Gefäß 200 ml dieser Lösungen mit 4 ml Katalysator und notiert die Temperatur. Anschließend gibt man 25 ml Wasser hinzu (zunächst langsam, bis ein rascher Temperaturanstieg beobachtet wird) und mißt die Temperaturerhöhung. Für Konzentrationen unter 10 Vol-% ist es ratsam, nicht mehr als 10 ml Wasser zu nehmen und eine neue Eichkurve aufzustellen. Für die maß-

analytische Bestimmung werden 100 ml der Probe mit 2 ml Katalysator versetzt und mit 2 m H_2O-Lösung wie beschrieben titriert. Enthält die Probe über 50 Vol-% Essigsäureanhydrid, verdünnt man sie mit wasserfreier Essigsäure und titriert einen aliquoten Teil von 100 ml. Auf Grund der exothermen Reaktion zwischen Wasser und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Perchlorsäure lassen sich qualitative Nachweise für alle drei Reaktionspartner durchführen. K. MACHNER

Spektrophotometrische Prüfung von Universalindicatoren. F. ČŮTA und K. KÁMEN[1] maßen die Lichtdurchlässigkeit des von ihnen früher[2] empfohlenen Universalindicators im Bereich der Wellenlängen 380—740 mμ und bei verschiedenen p_H-Werten. Dabei ergaben sich gegenüber den Universalindicatoren von E. BOGEN[3] und I. M. KOLTHOFF[4] einige Vorzüge des eigenen Indicators.

A. KURTENACKER

Über die extraktionsanalytische Verwendung von nicht sulfoniertem Eriochromschwarz T für die qualitative und quantitative Analyse einiger, meist 2wertiger Metall-Ionen berichtet H. FLASCHKA[5]. Das *Verhalten von nicht sulfoniertem Eriochromschwarz T* = Erio OS (Erio ohne Sulfogruppe) hinsichtlich der Farbänderungen bei verschiedenen p_H-Werten ist dem des Eriochromschwarz T völlig analog. Beim Schütteln einer Erio OS-haltigen Butanollösung mit Wasser, das etwas Puffer von p_H 10 enthält ($NH_3 + NH_4Cl$) tritt eine reine kornblumenblaue Färbung auf. Schütteln mit angesäuertem oder stark alkalischem Wasser färbt die Butanolphase rot. Beim Schütteln der Erio OS-Lösung mit Metallsalzlösungen, die Puffer von p_H 10 enthalten, zeigte sich bei Ca, Mg, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Hg, Pb, In und Ga eine Reaktion, die durch Umschlag der Farbe nach Rot zu erkennen ist. Die Alkalimetalle, Sr, Ba, Fe^{3+}, Ti, As, Sb, Sn, Ag, Tl, Be, Cr, Bi, Ce, Zr, Nb, Ta, U^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI} und V^{V} reagieren nicht. Fe^{2+} zerstört den Indicator. Al reagiert so langsam, daß eine Störung bei qualitativen Untersuchungen nicht zu befürchten ist. Mn wird durch Luft oxydiert und bildet dann einen gelben Komplex. Die Empfindlichkeit ist sehr groß. Bei Mn und Mg sind noch einige Hundertstel μg nachweisbar. Die Extrahierbarkeit der Metall-Ionen bei Gegenwart von Komplexbildnern erlaubt *einige spezifische Nachweise*. Die wichtigsten untersuchten Komplexbildner sind: Tartrat, Komplexon III, KCN, Oxalat, Sulfaminsäure, Thioäpfelsäure und Fluorid. Tiron verhält sich ebenso wie Komplexon und Citronensäure ebenso wie Weinsäure. Aus ammoniakalischer Lösung, die Tartrat und Cyanid enthält, läßt sich nur Mn extrahieren; in Gegenwart von Tartrat und Oxalat kann Zn neben Cd nachgewiesen werden. Nach Abtrennung aller mit Thioacetamid in ammoniakalischer Lösung reagierenden Metalle läßt sich im Filtrat Mg neben Ca nach dessen Maskierung durch Sulfaminsäure oder Thioäpfelsäure (in nicht zu großem Überschuß) nachweisen. *Quantitative Bestimmungen* sind durch Photometrieren der Butanolschichten sowohl im Hinblick auf das gebildete Rot als auch auf das verbliebene Restblau durchführbar. HILDEGARD PLUSKAL

Ein sehr wirksamer Hydrierungskatalysator ist nach F. A. VANDENHEUVEL[6] auf Kieselsäure fein verteiltes Platinoxyd. Der Katalysator wird hergestellt, indem

[1] Chem. Listy **50**, 227—231 (1956) [Tschechisch]. Chem.-techn. Hochsch. Prag.

[2] Chem. Listy **30**, 22, 129 (1936); Collect. czechoslov. chem. Commun. 8, 395 (1936); vgl. diese Z. **111**, 194 (1937/38).

[3] J. Amer. med. Assoc. **89**, 199 (1927).

[4] Pharmac. Weekbl. **66**, 67 (1929); vgl. diese Z. **82**, 460 (1930).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 784—789. Nation. Res. Council, Cairo (Ägypten).

[6] Analyt. Chemistry **28**, 362—365 (1956). Fisheries Res. Board of Canada, Halifax, N. S. (Canada).

man eine Lösung von 7 g Chloroplatinsäure in 25 ml Wasser mit 20 g Kieselsäure (200 mesh) verrührt und unter weiterem Rühren bis zur Trockne erhitzt. Das erhaltene Pulver wird in kleinen Anteilen in 70 g geschmolzenes Natriumnitrat bei 350° C eingetragen und bis zum Aufhören der Gasentwicklung weiter erhitzt. Die Schmelze wird mit 1,5 l Wasser durchgerührt. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit so weit als möglich ab, zentrifugiert den Rückstand, dekantiert, wäscht wiederholt mit Wasser, saugt auf einem Filtertiegel ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Äther, trocknet an der Luft, hierauf im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid, zerkleinert auf 200 mesh und bewahrt in einer Flasche mit Schraubkappe auf. — Der Katalysator verliert selbst in mehr als 2 Jahren nicht merklich an Aktivität. Mit nur 20 mg Katalysator (3 mg Platin) können z. B. 256 mg Methyloleat in 95%igem Alkohol in 11 min vollständig, in 5 min zur Hälfte reduziert werden, während selbst mit 200 mg RANEY-Nickel für 192 mg Methyloleat 10 min zur Halbsättigung erforderlich sind. Die mit dem Katalysator erhaltenen Geschwindigkeitswerte für die Hydrierung sind reproduzierbar. Die Hydrierungsgeschwindigkeit hängt von der chemischen Konstitution des zu hydrierenden Stoffes ab. *Zur analytischen Bestimmung mehrfacher Unsättigung* ist der Katalysator wegen der erforderlichen kurzen Reaktionszeiten und der scharfen Endpunkte zu empfehlen.

A. KURTENACKER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur Bestimmung von Calcium in Tonerde erprobten, bzw. verbesserten L. JANKOVITS und L. ERDEY[1] bekannte Methoden und schufen auch neue. Da in der Tonerde bloß Eisen aber kein Calcium im Kristallgitter von Böhmit und Hydrargyllit gebunden ist, ist bei der Calciumbestimmung der Aufschluß mit Soda und Borax überflüssig (manchmal sogar schädlich); die ganze Calciummenge kann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dieser Lösung bestimmt werden. — *Verwendete Methoden*: 1. *Cerimetrische Bestimmung.* Aus dem salzsaurem Auszug wurde Calcium als Oxalat nach R. LINDNER und P. L. KIRK[2] gefällt, mit überschüssiger 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung und einigen Tropfen Ferroinindicator versetzt und mit 0,01 n MOHRscher Salzlösung zurücktitriert. 2. Calcium wurde nach A. ASTRUK (ASTRUC) und M. MOUSSERON[3] als Tripelsalz $CaK_2Ni(NO_2)_6$ gefällt — aber von den Vorschriften abweichend — der Nitritgehalt bestimmt. Dies gelang durch Auswaschen des überschüssigen Kaliumnitrits aus dem Niederschlag ohne dessen Schädigung mittels 90%igen Acetons. Zur quantitativen Ausscheidung des Niederschlags genügen 24 Std, falls die Lösung mindestens 40 mg Calcium im Liter enthält. Die Lösung des Niederschlages wurde mit überschüssiger 0,01 n Cer(IV)-lösung versetzt und mit Eisen(II)-lösung zurücktitriert. Das Verfahren ist genauer als die Titration mit Permanganat. Der Nitritgehalt des Tripelsalzes wurde auch nach JU. JU. LURJE und Z. V. NIKOLAEVA[4] colorimetrisch bestimmt, wobei sehr gute Resultate erhalten wurden. 3. Bei der Bestimmung mit *Pikrolonsäure* muß der salzsaure Auszug eingedampft werden, da die bei der Neutralisation gebildeten Alkalisalze stören.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 155—183 (1955). Techn. Univ. Budapest.

[2] Mikrochemie **22**, 291 (1937); vgl. diese Z. **118**, 461 (1939/40).

[3] Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1044 (1930); **13**, 831 (1931).

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1058 (1950); vgl. diese Z. **140**, 150 (1953).

Die Bestimmung erfolgt im wesentlichen nach J. H. MACKERETH[1] durch Messen der Extinktion des in 70%igen Alkohol gelösten Calciumpikrolonats, oder durch Messen der Abnahme der Farbintensität der Fällungslösung im PULFRICH-Photometer mit dem Filter S 47. Es kann jedoch auch Calciumpikrolonat nach F. ALTEN, H. WEILAND und E. KNIPPENBERG[2] mit Brom und Natronlauge in eine hellrote Verbindung übergeführt werden und die Intensität der roten Lösung im PULFRICH-Photometer (Filter S 53) gemessen werden, oder die Extinktion der ebenso umgestalteten überschüssigen Pikrolonsäure bestimmt werden. 4. Über die Bestimmung von Calcium mit *Pyrazolblau* verweisen Verff. auf ihre frühere Mitteilung[3]. 5. Mit *naphthalhydroxamsaurem* Natrium wird aus der von Fremd-Ionen freien Lösung das Calciumsalz gefällt, nach 4 Std zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, mit 2 n Salzsäure die Säure aus dem Salz freigesetzt, diese in 2 n Natronlauge gelöst und im PULFRICH-Photometer (Filter S 47) photometriert. Ebenso kann die überschüssige Naphthalhydroxamsäure bestimmt werden. 6. Mit *Chloranilsäurelösung* wird im Zentrifugierrohr Calciumchloranilat gefällt, nach 3 Std zentrifugiert, der Niederschlag wird in saurem Citratpuffer (p_H 2,5) auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung mit dem Citratpuffer auf 25 oder 50 ml ergänzt und im PULFRICH-Photometer (Filter S 53) photometriert. Es kann auch in diesem Fall die Konzentration des überschüssigen Reagenses nach N. H. TYNER[4] ermittelt werden. Es wurde auch versucht, die Fällung als Calciumchloranilat zur *Bestimmung der Calciumhärte von Wasser* zu verwenden. Nach den Versuchsergebnissen ist die Methode unter Benützung von bloß 10 ml Wasser den üblichen Verfahren gleichwertig. 7. *Komplexometrische Bestimmung.* Der salzsaure Auszug wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert, mit ½—1 ml Pufferlösung (5,4 g Ammoniumchlorid in 100 ml Wasser mit 35 ml konzentriertem Ammoniak vermischt), 5 ml Magnesiumkomplexonatlösung und 1—2 Tr. 1%iger Lösung von Eriochromschwarz T in Isopropylalkohol versetzt, worauf man mit 0,01 m Komplexon III-maßlösung von Rot auf Blau titriert. — Von den untersuchten *colorimetrischen* Verfahren erwiesen sich als die genauesten diejenigen, die auf der Photometrie des Tripelsalzes $K_2CaNi(NO_2)_6$, der Messung der Calciumpikrolonatlösung oder der Calciumchloranilatlösung beruhen. Diese werden zur Calciumbestimmung in der Tonerde besonders empfohlen. Der durchschnittliche Fehler beträgt 0,001%. Noch genauer (Fehler 0,0005%) sind die *cerimetrischen Mikrotitrationsmethoden* nach Fällung des Calciums als Oxalat oder als Tripelnitrit. Bei den colorimetrischen Verfahren sind diejenigen, die auf dem Colorimetrieren der Niederschläge beruhen, genauer als jene, bei welchen die Abnahme der Farbintensität gemessen wird. Die empfindlichste Methode ist die Naphthalhydroxamsäuremethode, sie wird aber schon durch kleine Mengen Verunreinigungen sehr gestört. J. PLANK

Die mikroskopische Erkennung von Wüstit neben anderen Oxyden des Eisens ist nach R. G. WELLS[5] durch Anätzen mit gesättigtem alkoholischem Zinn(II)-chlorid möglich, welches Wüstit (FeO) innerhalb 1 bis 2 min angreift, Magnetit (Fe_3O_4) aber nicht. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit von Wüstit und Magnetit, die im Mikroskop sehr ähnlich aussehen, liegt in der Prüfung der Ritzhärte. FeO hat eine KNOOP-Härte von 155, Fe_3O_4 eine solche von 361. Die Möglichkeit der Unterscheidung durch Prüfung des magnetischen Verhaltens (FeO ist nicht, Fe_3O_4 ist

[1] Analyst (London) **72**, 482 (1951); **76**, 482 (1951); vgl. diese Z. **136**, 382 (1952).

[2] Biol. Z. **265**, 85 (1933); vgl. auch diese Z. **96**, 92 (1934).

[3] ERDEY, L., und L. JANKOVITS: Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 235 (1954); vgl. diese Z. **147**, 74, 75 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **20**, 76 (1948); vgl. diese Z. **130**, 97 (1949/50).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 715—717 (1954). U.S. Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

magnetisch), läßt sich schlecht anwenden, weil oft im Bild keine scharfen Phasengrenzen erkennbar sind. Hämatit, Fe_2O_3, wird leicht neben den beiden anderen Oxyden an seinem guten Lichtreflektionsvermögen erkannt. Die mikroskopischen Methoden sind den röntgenographischen in bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit überlegen. K. Brodersen

Die Bestimmung von Wolframit [$Fe(Mn)WO_4$] in Scheelit ($CaWO_4$) führt S. Kallmann[1] durch Bestimmung des zweiwertigen Eisens aus. Um etwa vorhandenes Fe^{II} aus Pyrit, Siderit und Ähnlichem zu oxydieren (ohne Wolframit anzugreifen), erhitzt man 5 g einer fein gepulverten Probe 4 Std auf 400° C und mischt die Probe jede Stunde gut durch. Nach dem Abkühlen löst man je 1 g mit 100 ml konz. Salzsäure, erhitzt und läßt 45 min leicht unter Luftabschluß sieden, indem man die entweichenden Dämpfe in heißes Wasser leitet. Nach Ersatz dieses Wassers durch eine Lösung von 10 g $NaHCO_3$ in 250 ml heißem Wasser kühlt man unter 15° C ab, fügt 100 ml ausgekochtes kaltes Wasser und 1 ml Natriumdiphenylaminsulfonat-Indicatorlösung (100 mg/100 ml Wasser) hinzu und titriert Fe^{II} sofort mit 0,1 oder 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Bei 1—15 mg Fe^{2+}/1 g Scheelit betrug der Fehler höchstens $\pm$ 0,2 mg. Hildegard Pluskal

Für die spektrochemische Bestimmung von Gallium in Blende verwenden D. F. C. Morris und F. M. Brewer[2] das Mannkopfsche Kathodenglimmschichtverfahren. Als Bezugselement benutzen sie Zink, welches der pulverisierten Blende in abgewogener Menge beigefügt wird. Als Analysenlinienpaar dienen die Zn-Linie 3035,8 Å und die Galliumlinie 2943,6 Å. Bei Anwesenheit von Eisen in der Blende muß wegen der Koinzidenz der Zn-Linie mit der Eisenlinie 3035,7 Å das Linienpaar Ga 2943,6 Å und Zn 3072,1 Å verwendet werden. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen zwischen reinsten Kohleelektroden, deren untere, als Kathode geschaltet, die Probe in einer Bohrung trägt. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise mit Eichkurven. Zu ihrer Aufstellung werden Standardproben aus galliumfreier Blende nach Zusatz von abgestuften Galliummengen verwendet. Die Standardabweichung beträgt etwa 5%. J. van Calker

Die polarographische Bestimmung von Zinn in Erzen führen D. L. Love und Sh. C. Sun[3] nach folgender *Vorschrift* aus: 1 g der durch ein Sieb von 0,15 mm Maschenweite gegebenen Erzprobe wird mit 8 g Natriumperoxyd im Eisentiegel gemischt. (Lösungen werden zunächst zur Trockne eingedampft, Proben mit viel organischer Substanz glüht man bei 725° C.) Die Mischung wird dann schnell geschmolzen und 1 min auf Rotglut gehalten. Nach dem Erkalten löst man mit 150 ml Wasser in der Hitze und füllt auf 200 ml auf. 25 ml der filtrierten Lösung werden mit konstant siedender Salzsäure auf 50 ml aufgefüllt und mit 0,1 ml 2%iger Gelatinelösung versetzt, sofern die Probe mehr als 2% Zinn enthält. Zwischen — 0,4 und — 0,8 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode wird in üblicher Weise polarographiert (t = 4,5 sec, m = 1,59 mg Hg/sec, $m^{2/3}\,t^{1/6}$ = 1,75 bei 65,8 cm Hg-Säule). Die Höhe der Stufe bei — 0,54 V ist der Konzentration streng linear proportional, so daß für den Diffusionsstrom bis zu einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-3}$ m an Sn gesetzt werden kann: % Sn = 1,075 · i_d je Gramm Einwaage. (i_d in μA). Nur Ni, W, V und Pb beeinflussen die Stufenhöhe. Nickel kann durch Fällen als Hydroxyd, Wolfram durch Fällen mit Cinchonin in schwach saurer Lösung entfernt werden. Vanadium, dessen Anwesenheit sich in der Regel durch sie Farbe zu erkennen gibt, wird am

[1] Analyt. Chemistry 27, 1433—1435 (1955). Ledoux & Co., Inc. Teaneck, N. J.

[2] Spectrochim. Acta (London) 7, 88—90 (1955). Atomic Energy Res. Establ., Harwell und Univ. Oxford (England).

[3] Analyt. Chemistry 27, 1557—1559 (1955). State Univ., University Park, Pa.

besten zusammen mit Eisen (aus dem Tiegel) mit Ammoniak gefällt, wobei auch geringe Bleimengen mit ausfallen. Größere Bleigehalte werden nach der Methode von J. J. LINGANE[1] entfernt. — Soll auch Eisen bestimmt werden, so muß die Peroxydschmelze im Nickeltiegel vorgenommen werden. Gehalte von 0,01—10% Sn werden auf 2% genau erfaßt. K. CRUSE

Zur Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz teilen F. HEGEMANN und C. VON SYBEL[2] eine spektrochemische Methode mit, die eine Weiterentwicklung des von F. HEGEMANN und C. LEYBOLD[3] entwickelten Analysenverfahrens ist. Es wurde eine schnelle Methode mit hoher Nachweisempfindlichkeit angestrebt, wogegen die Ansprüche an die Reproduzierbarkeit verhältnismäßig gering sind (Streuung 10 bis 25% vom jeweiligen Gehalt). An Hand von umfangreichen Abbranduntersuchungen wurde festgestellt, daß es, um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erzielen, zweckmäßig ist, die nachzuweisenden Elemente in 3 Gruppen aufzuteilen, und zur Bestimmung jeder Gruppe eine eigene Aufnahme mit geeigneter Bogenanregung durchzuführen. So wurden die Elemente Silber, Gold, Wismut, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel und Antimon anodisch aus einer Becherelektrode mit einer Bohrung von 2 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe bei 8 A Zündstromstärke verdampft. Die Belichtungszeit wird mit 50 sec angegeben. Als Gruppenreferenzelement dient Gallium; die Probe ist im Verhältnis 1:2 mit Kohlepulver vermischt. Arsen und Zink haben als Gruppenreferenzelement Cadmium. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wird hier die bei kathodischem Abbrand stark auftretende fraktionierte Destillation ausgenutzt, und die Belichtung nach 30 sec, wenn diese Elemente verdampft sind, abgebrochen. Das Verhältnis zu Kohlepulver beträgt in diesem Fall 1:1. Zur Bestimmung von Thallium war es notwendig, den Bogen durch Zumischen von Kalium zu puffern und damit die Cyanbanden zu unterdrücken; denn die Analysenlinie 3775,72 Å liegt gerade im Gebiet der Banden. Auch hier betrug die Belichtungszeit bei kathodischer Verdampfung nur 30 sec, da die Pufferwirkung des Kaliums nicht länger anhält. Die Auswertung geschieht normalerweise visuell mit der spd-Skala nach N. W. H. ADDINK[4] und nur in speziellen Fällen photometrisch. Als Nachweisempfindlichkeiten geben die Verfasser folgende Werte an: Ag 0,00001%, As 0,001%, Au 0,0005%, Bi 0,0001%, Co 0,001%, Cu 0,00001%, Fe 0,0001%, Mn 0,00003%, Ni 0,0005%, Sb 0,001%, Tl 0,0001%, Zn 0,005%. — Zum Schluß geben die Verfasser ein Anwendungsbeispiel für die ausgearbeitete Methode, bei der Bleiglanzproben aus den verschiedensten Lagerstätten analysiert und die Ergebnisse gegenübergestellt werden. F. ROSENDAHL

Zur Bleibestimmung in Bleisulfiderzen und Konzentraten lösen CH. A. GOETZ und F. J. DEBBRECHT[5] die Probe in siedender 72%iger Perchlorsäure, scheiden das Blei elektrolytisch als Bleidioxyd ab und titrieren den Bleigehalt im abgeschiedenen PbO_2 *komplexometrisch*. Die Methode besitzt eine Genauigkeit von 0,1% und braucht etwa 1 Std zur Durchführung. Arsen, Antimon und Zinn stören. Man arbeitet nach der von CH. A. GOETZ und T. C. LOOMIS[6] angegebenen Rücktitrationsmethode mit Magnesiumchloridlösung nach Versetzen mit einem Überschuß eingestellter „HexaVer"-Lösung (Dinatriumdihydrogen-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 429 (1946).
[2] Metall 9, 91—96 (1955). Techn. Hochsch. München.
[3] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 6, 175 (1953).
[4] Spectrochim. Acta 4, 36 (1950).
[5] Analyt. Chemistry 27, 1972—1975 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).
[6] Div. of Anal. Chem., Amer. chem. Soc., Kansas City, Mo., March 1954.

tetraacetat)[1]. — *Ausführung.* Die 0.1—0.15 g Blei enthaltende Erzprobe wird in einem 300 ml-Becherglas mit 15 ml 72%iger Perchlorsäure unter Kochen gelöst. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 50 ml, kocht 2 min zur Chlorvertreibung, gibt nach dem Abkühlen 30—35 ml konz. Salpetersäure zu, verdünnt auf 125 bis 150 ml und elektrolysiert 1 Std mit 3 A bei rotierender Platinkathode. Man wäscht die Elektroden mit Wasser, behandelt die Anode zur Lösung des Bleidioxyds in einem 150 ml-Becherglas mit 25 ml Wasser, 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0.25 ml konz. Salpetersäure, wäscht die Elektrode mit Wasser, fügt zur Lösung 10 ml 0.2 m Tartratlösung und solange 5 m Natronlauge zu, bis die Bleitartratfällung gerade verschwindet. Nun gibt man 1 ml Pufferlösung (675 g NH_4Cl + 570 ml konz. Ammoniak im Liter), 0.25 g Natriumcyanid und 6 Tropfen „ManVer"-Indicatorlösung (Eriochromschwarz T) zu und titriert mit 0.02 m HexaVer-Lösung von Violett nach Blaugrün. Auch die Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Magnesiumchloridlösung ist möglich. K. Brodersen

Die Schnellanalyse der Silicate, Gesteine, Erze, Schlacken, feuerfesten Stoffe, usw. wird nach den klassischen Methoden durch den langwierigen Aufschluß, Eindampfen der Lösung, Dehydratisieren der Kieselsäure, wie auch durch Trennungsvorgänge behindert. Um dem abzuhelfen, greift I. Sajó[2] auf die zuerst von Klaproth verwendete, doch wenig benutzte Aufschlußmethode mit Kaliumhydroxyd in einer Silberschale zurück. Vorteile dieser Methode sind kürzere Aufschlußzeit, niedrigere Temperatur, leichter lösliche Schmelze und die billigere Silberschale. Einige Zentigramm bis 5 g Probe (je nach SiO_2-Gehalt) werden fein pulverisiert (Sieb DIN 70), in einer mit Griff versehenen Silberschale mit einigen ml 5%iger alkoholischer Kalilauge zwecks Beschleunigung des Aufschlusses durchfeuchtet und mit der 6—10fachen Menge Kaliumhydroxyd über einem Bunsen-Brenner geschmolzen. Die Schmelze wird weitere 3—4 min auf 400—450° C erhitzt, dann durch Umschwenken der Schale auf deren Wand verteilt, abgekühlt, mit Wasser ausgelaugt und mit 1 n Salzsäure nachgespült. Bei der Analyse von teilweise in Säure löslichen Stoffen ist die Vorbehandlung mit Säure nur in dem Fall zweckdienlich, wenn der Stoff viel Magnesium enthält, sonst ist das zeitraubende Verfahren überflüssig. Bei dem Aufschluß einiger Stoffe (Carbide, Ferrobor usw.) ist die Zugabe von Natriumperoxyd angezeigt. Eisenerzproben werden vorher mit Wasserstoff, Ammoniak oder Kohle reduziert, oft genügt es aber, die Probe in feuchtes Filtrierpapier gewickelt zum Aufschluß mit Kaliumhydroxyd zu verwenden. Die Reduktion wird dann durch die Papierkohle bewirkt. Sollte der Aufschluß unvollständig erfolgen, wird die Lösung filtriert und der Rückstand samt Papier wieder mit Kaliumhydroxyd erhitzt. Gegen den Aufschluß mit Kaliumhydroxyd erwies sich bloß Korund beständig. J. Plank

Zur quantitativen Schnellbestimmung von Carbonat in Silicatgesteinen geben L. Shapiro und W. W. Brannock[3] eine Methode an, die auf der Volumenbestimmung des bei der Zersetzung mit Salzsäure gebildeten CO_2 beruht. Die Methode eignet sich für 0—2% CO_2, die Unterschiede gegenüber dem üblichen Bestimmungsverfahren betragen 0,00 bis etwa 0.1%. Der Zersetzungsapparat (Abb. 1) besteht aus einem einseitig geschlossenen Glasrohr, das 45 mm vom Boden schräg nach oben ein geschlossenes Glasrohr angesetzt hat. Das Hauptrohr trägt 110 mm vom Boden eine Ölstandmarkierung. Zur Durchführung der Bestimmung bringt man

[1] Siehe auch R. Přibil, Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 162 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135 (1956).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 233—241 (1955). Inst. ind. Eisenforsch., Budapest.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1796—1797 (1955). Geol. Survey, Beltsville, Md. (USA).

1 g des fein gepulverten und getrockneten Silicates durch einen trockenen Trichter auf den Boden des Gefäßes, setzt 2 ml 3%ige $HgCl_2$-Lösung zu und schüttelt, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. $HgCl_2$ dient zur Verhinderung der H_2-Entwicklung aus metallischen Bestandteilen. Man läßt dann Motoröl S. A. E. 10 bis zur Ölmarke einfließen und füllt durch Neigen auch den seitlichen Arm. Nun stellt man das Röhrchen so, daß der seitliche Arm senkrecht steht und gibt 2 ml Salzsäure (1 : 1) zu, wobei sich das entstehende CO_2 in dem seitlichen Arm ansammelt. Zum vollständigen Austreiben von CO_2 erhitzt man den unteren Teil des Reaktionsgefäßes bis zur Trennlinie wäßrige Phase-Öl in einen elektrischen Heizofen und läßt die wäßrige Phase 2½ min kochen. Hierauf wird das Rohr mit fließendem Leitungswasser (15—25° C) 15 sec gekühlt und die entstandene Menge CO_2 abgelesen. Vor der Bestimmung muß die Apparatur durch Proben mit bekanntem Gehalt von CO_2 geeicht werden, indem Markierungen bei den entsprechenden Gasmengen am seitlichen Arm angebracht werden. Bei fester Einwaage kann die Eichung gleich in Prozent CO_2 durchgeführt werden.

E. Hengge

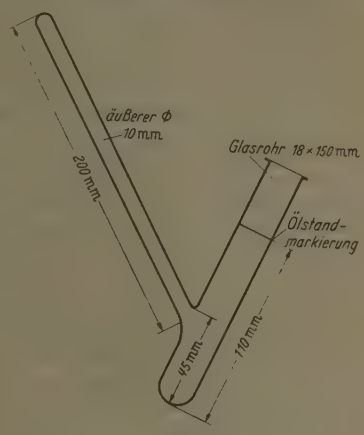


Abb. 1
Zersetzungsapparat zur Carbonatbestimmung nach Shapiro und Brannock

Die Bestimmung von Uran in eisenhaltigen Erzen (z. B. Gafsa, Tunesien) durch Messung der Radioaktivität ist schwierig, da Eisen einen großen Teil (40—60%) der Uranstrahlung absorbiert. Nach Versuchen von R. Lumbroso, J. Petit und J. Spiteri[1] erhält man vergleichbare Aktivitäten, wenn die verwendeten Proben gleiche Eisengehalte haben. Darauf beruht die verwendete *Methode*. Man stellt durch Aktivitätsmessung von Gemischen, die den gleichen Eisengehalt wie die Probe jedoch wechselnde Urangehalte haben, eine Eichkurve auf. Trägt man die Aktivität der Probesubstanz in diese Kurve (es handelt sich um eine Gerade) ein, so hat man ein Maß für den Urangehalt. — Beleganalysen zeigen, daß die hier empfohlene Methode Werte liefert, die in der Größenordnung mit den nach C. F. G. Delaney, C. N. E. Mathews und J. H. J. Poole[2] sowie nach C. F. Davidson und D. Akkin[3] erhaltenen übereinstimmen (0,0023% gegen 0,005% bzw. 0,004%), sich aber von den nach der Methode von A. A. Guntz[4] gefundenen stark unterscheiden.

K. Machner

Über die vernünftige Probenahme von Eisenerzen hat M. D. E. Jonckers[5] ausführliche Betrachtungen angestellt. Unter Zugrundelegung der theoretischen Gesetzmäßigkeiten werden zahlreiche praktische Anweisungen gegeben, Angaben über die zu erwartenden Fehler im Eisengehalt gemacht usw. Da sich die Abhand-

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **242**, 904—905 (1956).
[2] Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **26**, 165 (1953).
[3] Geol. Survey. and Museum Atomic Energy Div. Rep. **24** (1952).
[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 868 (1952).
[5] Chim. analytique **37**, 359—367 (1955). S. A. Forges de la Providence, Marchienne-au-Pont (Frankreich).

lung für ein Kurzreferat nicht eignet, mögen die Einzelheiten im Original eingesehen werden. A. KURTENACKER

Für die flammenphotometrische Bestimmung von Eisen in silicathaltigem Material mit 25—200 ppm Fe verwenden J. A. DEAN und J. C. BURGER jr.[1] ein Beckman-Modell DU-Spektrophotometer mit angeschlossener Flamm- und Photoverstärkereinrichtung Modell 9220. Die Schlitzöffnung soll 0,050 mm betragen. Als Erreger dient ein metallischer Zerstäuberbrenner, der mit Acetylen bzw. Oxyacetylen und Sauerstoff betrieben wird. Von den Emissionslinien des Eisens erwies sich die bei 386,0 mμ als die günstigste. Zur Auswertung der Intensität von Emissionslinien unbekannter Fe-Lösungen kann eine Eichkurve mit Hilfe 0,3 n salzsaurer Lösungen mit bekanntem Fe-Gehalt hergestellt werden. Bei Abzug der Intensität der Untergrundstrahlung ist die Eichkurve eine nach dem Nullpunkt gerichtete Gerade. Um sicher Fehler zu vermeiden, die durch Schwankungen in der Flammentemperatur, dem Gasdruck usw. entstehen, wird das Verfahren der inneren Standards empfohlen. Als Bezugsstoff (innerer Standard) wird eine bestimmte Menge Co zugesetzt, das eine Emissionslinie bei 387,1 mμ zeigt. Man mißt nun statt der Intensität einer Emissionslinie das Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien bei 386.0 und 387,1 mμ, wieder unter Berücksichtigung der Untergrundstrahlung. Bei Verwendung von log-log-Papier ergibt sich auch hier als Eichkurve eine Gerade. — Zum Aufschluß des Rohmaterials werden Proben mit 0,9—7,1 mg Fe_2O_3 mit 10 ml 48%iger Flußsäure und 0,5 ml 36 n Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln erhitzt. Nach dem Abkühlen werden nochmals 5 ml Flußsäure zugegeben, vollständig abgeraucht und nach dem Abkühlen mit 10 ml 6 n Salzsäure gelöst. Falls noch ein Rückstand bleibt, muß die Behandlung wiederholt werden. Die Lösung wird dann mit 5 ml Co-Lösung (1 ml $\simeq$ 2 bzw. 14,7 mg Co) versetzt und auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt. Als Wasser dient nur dest. Wasser, das nochmals mit Amberlite MB-3-Harzen von restlichen Salzspuren befreit worden war. Bei Gegenwart von mehr als 5% Mg, Ca, Ba oder K in der Probe muß Fe nach Oxydation mit Perhydrol durch NH_3 abgetrennt und später wieder in 10 ml 1 n Salzsäure gelöst werden. H. PLUSKAL

Zur polarographischen Eisen(II)- und Eisen(III)-bestimmung in feuerfesten Mineralien mit bis zu 20% Fe geben G. S. BIEN und E. D. GOLDBERG[2] folgende *Arbeitsvorschrift:* 0,1—0,2 g gepulvertes Material werden mit der 6fachen Gewichtsmenge Natriummetafluoroborat durch Erhitzen auf 1000—1050° C unter Stickstoff 5 min lang im Platintiegel aufgeschlossen, bis die Schmelze klar ist. Man läßt unter Stickstoff abkühlen, pulverisiert die Schmelze unter Aceton und trocknet im Stickstoffstrom. 0,3 -0,4 g der Schmelze werden in 50 ml einer von Sauerstoff befreiten Lösung gelöst, die 0,25 m an Natriumcitrat und Citronensäure und 0,50 m an Kaliumnitrat ist (p_H 4). An der Tropfelektrode (t = 3,5 sec, m = 8,47 mg/sec, $m^{2/3}\,t^{1/6}$ = 5,12 bei 64 cm Hg-Säule und 25° C) wird dann von +0,15 bis —0,35 V polarographiert. Aus dem anodischen Diffusionsstrom wird die Konzentration an *zweiwertigem*, aus der kathodischen Stufe der Gehalt an *dreiwertigem Eisen* in üblicher Weise bestimmt. Die Gegenwart von Mangan stört nicht. Es wird am besten in gefärbten Glasgefäßen, auf alle Fälle unter Ausschluß zu starken Lichteinfalls gearbeitet, um photochemische Reduktion der Citratlösung zu vermeiden. — Glauconit-, Olivin-, Saponit-, Hornblende und Markasitanalysen stimmen untereinander und mit Parallelbestimmungen mit Permanganat gut überein. K. CRUSE

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1052—1055 (1955). Univ. Knoxville, Tenn., (USA).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 97—98 (1956). Univ. La Jolla, Calif. (USA).

Um Schwefel in anorganischem, hitzebeständigem Material durch Verbrennung zu bestimmen, schlagen D. B. HAGERMAN und R. A. FAUST[1] vor, die Substanz mit Vanadinpentoxyd[2] zu mischen und auf 900—950° C zu erhitzen. Die entweichenden Schwefeloxyde werden in Wasserstoffperoxyd aufgefangen und die gebildete Schwefelsäure alkalimetrisch titriert. Das Verfahren ergibt bei anorganischen Sulfaten ($BaSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4), Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Katalysatoren usw. gute Resultate. Bei anorganischen Sulfiden muß auch noch Chrom als Katalysator zugeschlagen werden, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Bestimmung kann in 35—45 min durchgeführt werden. — *Ausführung.* In das Verbrennungsschiffchen bringt man eine dünne Schicht von Kieselsäure, da V_2O_5 mit Porzellan reagiert, verteilt darauf etwa 1 g Vanadinpentoxyd, gibt dann 0,3 –0,6 g der Probe hinzu und überschichtet wieder mit V_2O_5 und SiO_2. Dann schiebt man das Schiffchen in das Verbrennungsrohr, saugt Luft hindurch und erhitzt auf 900 bis 950° C. Die entweichenden Gase leitet man durch 2 Vorlagen mit 6%igem Wasserstoffperoxyd und titriert die gebildete Schwefelsäure mit 0,01 –0,1 n Natronlauge. Besteht die Möglichkeit, daß andere Säuren mit übergehen, so muß Sulfat gravimetrisch ermittelt werden. Die Erhitzungsdauer beträgt 25—30 min, bei Präparaten mit mehr als 15% S 55 min. G. DENK

Einige Erfahrungen bei der Analyse von synthetischen Silicaten im Betriebslaboratorium werden von E. HOEKSTRA und F. C. VAN DORP[3] angegeben. Die untersuchten Produkte sind mit Glas oder Emaille verwandt, unterscheiden sich jedoch von diesen durch ihre Auflösbarkeit in Säuren. *Silicium* wird wie üblich durch 2maliges Eindampfen mit Salzsäure als SiO_2 abgeschieden, der Rückstand wird mit Flußsäure abgeraucht. Es hat sich herausgestellt, daß auch fluorhaltige Produkte so analysiert werden können; es ist also nicht nötig, das Material vorher mit Bortrioxyd zu schmelzen. Zur Bestimmung von *Aluminium* löst man die Probe in Flußsäure und Schwefelsäure und raucht ab. Eisen und Titan werden nach Zusatz von Kupferron mit Chloroform extrahiert. Von Mn, Ca, Mg wird Aluminium durch doppelte Fällung mit Oxin bei p_H 9 in Anwesenheit von Komplexon III getrennt. *Eisen.* Die Probe wird in Flußsäure und Salzsäure gelöst, eingedampft und mit Salzsäure wieder aufgenommen. Das Eisen wird entweder mit Dichromat nach Reduktion mit Silber titriert oder spektrophotometrisch mit o-Phenanthrolin bestimmt. Die photometrische Methode ist selektiver und ist bei Anwesenheit von Vanadium und Molybdän vorzuziehen. *Titan* wird nach Auflösen der Probe in Flußsäure und Salzsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure spektrophotometrisch mit H_2O_2 bestimmt. Es wird Phosphorsäure zugefügt, um eine Störung durch anwesendes Eisen zu unterdrücken. *Mangan.* Man löst die Probe in Flußsäure und Schwefelsäure. Durch Zufügen von Dichromat und einem Überschuß an Arsenit wird während der Reduktion von Dichromat Mangan zu MnF_5^{2-} oxydiert. Dieses titriert man mit Eisen(II)-sulfat gegen Diphenylamin. In Abänderung der in der Literatur angeführten Angaben, soll die Wartezeit zwischen der Zugabe von Arsenit und der Titration etwa 8 min betragen. Nach 11—12 min werden zu niedrige Werte gefunden. Aluminium und Calcium stören nicht. Diese Methode kann auch für die Analyse von Manganlegierungen, Braunstein usw. benutzt werden. *Calcium* und *Magnesium.* Man löst die Probe in Salpetersäure, fügt Kaliumchlorat hinzu, dampft ein und nimmt mit Salpetersäure auf. Der Niederschlag enthält dann fast alles

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1970—1972 (1955). Socony Mobil Labs., Paulsboro, N. J.

[2] ZINNECKE, F.: diese Z. **132**, 175 (1951); KIRSTEN, W.: Analyt. Chemistry **25**, 74 (1953).

[3] Chem. Weekbl. **1955**, 895—900 [Holländisch]. W. Smit & Co. Tranformatorenfabriek, Nijmegen (Holland).

Mangan und Silicium und Teile von Titan, Eisen und Aluminium. Im Filtrat werden Ca und Mg von Fe, Ti und Al durch doppelte Fällung mit Ammoniak bei p_H 6.5—7 geschieden. Nach dem Eindampfen mit Salpetersäure zur Vertreibung der Ammoniumsalze titriert man mit Komplexon III mit Hilfe der Indicatoren Murexid und Eriochromschwarz. *Kalium* wird nach Auflösen der Probe in Flußsäure und Salzsäure durch Eindampfen mit Perchlorsäure abgeschieden. Die anderen Perchlorate werden im Abdampfrückstand mit wasserfreiem Äthylacetat extrahiert. Nach Auflösen des Rückstandes wird die Operation wiederholt. *Natrium.* Die Probe wird wie bei der Bestimmung des Kaliums aufgeschlossen und Natrium aus schwach perchlorsaurer Lösung als Natriummagnesiumuranylacetat niedergeschlagen. Zur Bestimmung von *Fluor* schmelzt man die Probe mit Natriumkaliumcarbonat in einem Quarzgefäß; nach dem Auslaugen mit Wasser kocht man die Suspension mit H_2O_2 und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert, mit Zinkoxyd behandelt und wieder filtriert. In einem Teil des Filtrats wird Fluor mit Thoriumnitrat unter Benutzung von Natriumalizarinsulfonat als Indicator titriert. Diese Titration wird durch die Alkalikonzentration beeinflußt, deshalb setzt man vor der Titration NaCl zur Lösung. Bei der Titerstellung fügt man eine bestimmte Menge Natriumkaliumcarbonat hinzu und legt ungefähr die gleiche Menge Fluorid vor wie bei der Probe. Methylenblau wird als Hintergrundfarbe empfohlen. Sulfat stört nicht, wenn das Verhältnis $F:S > 50$ ist. *Phosphor* wird nach Aufschließen mit Flußsäure und Salzsäure und Abrauchen mit Perchlorsäure in salpetersaurer Lösung als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und alkalimetrisch bestimmt. Für die gravimetrische *Schwefel*bestimmung wird wie üblich mit Salpetersäure und Brom aufgeschlossen, Si, Al, Fe und Ti werden durch Eindampfen mit Salzsäure und doppelte Fällung mit Ammoniak entfernt, dann fällt man mit Bariumchlorid. Zur titrimetrischen Schwefelbestimmung erhitzt man die Probe mit einem Zuschlag von Ferrovanadin auf 1300° C im Sauerstoffstrom. Die Schwefeloxyde werden in Bromwasser absorbiert. Man verkocht das Brom und titriert die gebildete Schwefelsäure mit Bariumacetat bei p_H 6 mit Tetraoxychinon als Indicator. Die Löslichkeit von $BaSO_4$ wird durch Zusatz von Aceton (p. a.) erniedrigt. Man kann die Probe auch mit einem Zuschlag von Zinnpulver im Kohlendioxydstrom auf 1450° C erhitzen. Das gebildete SO_2 wird in eine saure Lösung von Kaliumjodid geleitet und direkt mit Kaliumjodat titriert. — Für alle beschriebenen Bestimmungen sind Tabellen mit Beleganalysen und Vergleichswerten angegeben. BARBARA GRÜTTNER

Für die Fällung von Calciumoxalat aus essigsaurer Lösung, besonders für die *Analyse von Zement, Gips, Kalkstein, Ton,* geben D. GANS und R. RAHAMIMOFF[1] genaue Bedingungen. Bei dem Verfahren werden große, gut filtrierbare Kristalle erhalten. Fe, Mn, Al, Ti, Mg und PO_4 stören nicht. — Verff. geben zwei *Arbeitsvorschriften:* A. Aus der Lösung von 0,5 g der Probe fällt man mit Ammoniak die Hydroxyde, filtriert, versetzt das schwach ammoniakalische Filtrat mit 25—30 ml einer gesättigten, siedenden Lösung von Ammoniumoxalat, die 2 Vol-% Eisessig enthält, kocht einige Sekunden weiter und läßt 5—10 min auf dem Wasserbad oder einer Heizplatte stehen. Nach der Filtration löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und titriert mit 0,3 n $KMnO_4$-Lösung. — B. 0,4—1 g des Materials löst man in 50 ml Wasser + 10 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit kochendem Wasser auf 200 ml, neutralisiert die heiße Lösung mit Ammoniak gegen einen Mischindicator aus 9 Teilen einer 0.1%igen Lösung von Thymolblau und 1 Teil einer 0,1%igen Lösung von Methylenblau in 50%igem Alkohol, fällt mit 50 ml der essigsauren Ammoniumoxalatlösung und behandelt den Niederschlag weiter wie bei A. G. DENK

[1] Chem. and Ind. **1956**, 32—34. Portland Cement Works, Ramla (Israel).

Flammenphotometrische Manganbestimmung in Zement. J. J. DIAMOND[1] erweitert eine bestehende flammenphotometrische Analysenvorschrift[2] zur Bestimmung von Na, K und Sr in Zement auf die Mn-Bestimmung. Eingehende Untersuchungen über etwaige Störmöglichkeiten werden nicht durchgeführt. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g Probenmaterial wird in Wasser und 5 ml konz. Salzsäure gelöst und filtriert. Das Filtrat wird auf 100 ml aufgefüllt und flammenphotometrisch analysiert. Zur Herstellung von Eichlösungen wird eine Zementprobe mit niedrigem aber bestimmtem Mangangehalt in derselben Weise behandelt und abgestufte Mangangehalte werden zugefügt. — Die Messungen wurden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer mit Multiplierzusatz durchgeführt. Als Heizgas wurde ein Wasserstoff—Sauerstoffgemisch verwendet. Zur Auswertung diente die Manganlinie 403.3 mμ die bei den gegebenen Verhältnissen noch von der benachbarten Kaliumlinie getrennt wurde. Die geringe Beeinflussung wurde vernachlässigt. An der Manganlinie führte man eine Untergrundkorrektur durch, wozu der Untergrund bei der Wellenlänge 401,0 mμ gemessen wurde. Die Spaltbreite betrug 0,02 mm. In der Arbeit sind in einer Tabelle einige flammenphotometrisch gefundene Werte mit colorimetrisch bestimmten verglichen. Die Übereinstimmung der mitgeteilten Werte ist gut; für die flammenphotometrische Bestimmung ist es bedeutungslos, ob Siliciumdioxyd vor der Analyse chemisch abgetrennt wurde oder nicht.

F. ROSENDAHL

Die Bestimmung von freiem Kalk (CaO) in Schlacken, Zement und ähnlichen Produkten führen H. GOTÔ und Y. KAKITA[3] durch Digerieren der Probe mit Äthylenglykol und Titration des Filtrates mit Salzsäure durch[4]. — *Arbeitsvorschrift.* Das Äthylenglykol ist vor der Verwendung bei 70° C mit $Ca(OH_2)$-Lösung gegen Phenolphthalein zu neutralisieren. Gebrauchtes Äthylenglykol kann durch Destillation (Auffangen der bei 196° C siedenden Fraktion) regeneriert werden. Man behandelt 1 g der Probe (200 mesh) 15—20 min bei 60—70° C unter gelegentlichem Rühren mit 10 ml Äthylenglykol, filtriert und wäscht den Rückstand mit weiteren 10 ml Äthylenglykol. Dann titriert man Filtrat + Waschflüssigkeit mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator. — Nach den mitgeteilten Analysen gibt das Verfahren in *manganhaltigen Schlacken*, *Portlandzement* und verschiedenartig zusammengesetzten Brennprodukten gut übereinstimmende Werte.

H. KURTENACKER

Ein Schnellverfahren zur Kupferbestimmung in Hochofenschlacke wird von S. IKEDA[5] mitgeteilt. Man behandelt 1 g Probe in Platintiegel mit 15 ml Salpetersäure (1:1) und 5 ml Flußsäure, fügt so bald als möglich 1 g Harnstoff zur Zerstörung der salpetrigen Säure zu, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und macht mit Essigsäure (1:1) wieder schwach sauer. Hierauf beseitigt man die Eisen(III)-färbung durch Zugabe von Ammoniumfluoridlösung, fügt 5 g Kaliumjodid zu und mißt die entstandene Jodfärbung im photoelektrischen Colorimeter. 0,3% Cu können so auf etwa ± 10% genau bestimmt werden. Die Analysendauer beträgt etwa 17 min.

A. KURTENACKER

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 328—329 (1956). Nat. Bur. Stand., Washington, D.C.

[2] DIAMOND, J. J., and L. BEAN: Analyt. Chemistry **25**, 1825 (1953); DIAMOND, J. J.: Analyt. Chemistry **27**, 913 (1955); vgl. diese Z. **146**, 208 (1955); **151**, 57 (1956).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **7**, 135—139 (1955); Res. Inst. Iron, Steel and other Metals.

[4] Vgl. D. R. MCPHERSON and L. R. FORBRICH: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 451 (1937); vgl. diese Z. **120**, 377 (1940). — Weitere Literatur siehe dort.

[5] Jap. Analyst **4**, 431—434 (1955) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. refer.) Saganoseki Smelting Plant of Nippon Mining Comp.

Ein Schnellverfahren der Phosphorbestimmung in Thomasschmelzen mit radioaktiven Isotopen wird von F. Eberhard, H. Knüppel und H.-J. Kopineck[1] beschrieben. Es ermöglicht, den Blasevorgang im Konverter zu überwachen, ohne auf die bisher übliche visuelle Beobachtung der Konverterflamme und der Rauchentwicklung angewiesen zu sein. Das Wesen des Bestimmungsverfahrens besteht darin, daß man dem Roheisen von bekanntem Phosphorgehalt auf dem Wege vom Hochofen zum Konverter eine bestimmte aufbereitete Menge von radioaktivem Phosphor ^{32}P (Halbwertzeit 14,3 Tage) zusetzt. Der Zeitpunkt ist so gewählt, daß eine gute Durchmischung von Roheisen und Isotop gewährleistet ist. Man entnimmt eine Probe und mißt ihre Strahlungsintensität I_o. Während des Blasevorganges im Konverter entnimmt man dann zu den gewünschten Zeiten weitere Proben und mißt ihre Strahlungsintensität I_i. Besaß das Roheisen den Phosphorgehalt P_o, so ergibt sich der Phosphorgehalt der Konverterprobe zu $P_i = I_i \cdot P_o/I_o$. Um die Fehler der Bestimmung möglichst klein zu machen, muß die zu untersuchende Probe eine möglichst große für die Messung ausnutzbare Oberfläche haben, eine gut reproduzierbare Geometrie der Meßanordnung ergeben, eine ausreichende Schlackenfreiheit der Stahlproben gewährleisten und in kurzer Zeit zu gießen sein. Hohlzylindrische Proben von 33 mm innerem und 44 mm äußerem ⌀ und 150 mm Höhe haben sich bewährt. Zur Messung wird eine besondere Zählrohrkombination angewendet, die die Eigenschaft hat, bei geringer spezifischer Aktivität des Stahls eine hohe Strahlungsausbeute zu erzielen. Weiter setzt sie den Nulleffekt auf einen zu vernachlässigenden Wert herab. Die mit dem Verfahren erhaltenen Werte stimmen mit der chemischen Phosphorbestimmung gut überein. Eine Bestimmung ist in etwa 3 bis 4 min durchzuführen. Zur Erzielung der notwendigen Strahlungsintensität ist eine spezifische Aktivität von etwa 2 mC/Tonne Roheiseneinsatz erforderlich. Die Thomasschlacke und der auftretende Staub haben bei der üblichen Lagerzeit von etwa 8 Wochen nur noch eine sehr geringe, durchaus ungefährliche Aktivität.

A. Kurtenacker

Flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung im Glas. F. Hegemann und B. Pfab[2] beschreiben ein *Verfahren zur genauen Natriumbestimmung mit dem Zeiss'schen Flammenphotometer*. Das Wesen des Verfahrens beruht auf der Anwendung einer Bezugslösung von bekannter und stets derselben Na-Konzentration. Man mißt also den Na-Intensitätswert der Probelösung (I_p) sowie den der Eichlösung (I_e) gegen den Intensitätswert der Bezugslösung (I_b) und bildet jeweils die Verhältnisse I_p/I_b bzw. I_e/I_b. Die Eichkurve hat als Ordinate den Logarithmus der Na-Konzentration (log c) und als Abszisse log I_e/I_b. Bei den Bestimmungen geht man mit log I_p/I_b in die Eichkurve ein. Bei diesem Relativverfahren ist die Reproduzierbarkeit der Verhältniswerte ($\pm$ 0,3—0,4%) besser als bei den einfachen Methoden ($\pm$ 1—3%). Außerdem ist man von den zeitlichen Veränderungen (Selenzellenermüdung, Druckschwankungen, Veränderungen im Zerstäuber) und von der Blendenöffnung völlig unabhängig. Die Konzentration der Bezugslösung liegt zweckmäßig etwa in der Mitte des Konzentrationsintervalles der Eich- bzw. Probelösungen. Im Bereich 0,01—0,07% Na sind die Fehler der Einzelmessungen am kleinsten und die Eichkurve verläuft hinreichend linear. Die Steilheit der Eichkurve ändert sich; sie muß daher täglich neu festgestellt werden. Dazu genügt die Bestimmung nur eines Eichpunktes, da der Drehpunkt der Geraden zwangsläufig im Nullpunkt der Abszisse liegt. Die Genauigkeit der Na-Bestimmung beträgt etwa $\pm$ 0,5% des jeweiligen Na_2O-Gehaltswertes. Das Verfahren ist nur anwendbar, wenn die Probelösung nicht mehr Kalium als K : Na = 2 : 1 enthält. Calcium wird

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 713—720 (1955). Dortmund.

[2] Glastechn. Ber. **26**, 238—241 (1953). Techn. Hochsch. München.

vor der Bestimmung als Oxalat entfernt. — *Ausführung.* Man raucht 0,2 g feinst zerriebenes Glas mit 3 ml 65%iger Perchlorsäure und 8 ml Flußsäure ab, nimmt den Rückstand mit 20 ml Wasser auf, versetzt siedend heiß mit 4 ml Salzsäure (1 : 10) und 2,5 ml 4%iger Oxalsäurelösung und fügt unter Rühren 4 ml NH_3-Lösung (1 : 10) zu. Der Calciumoxalatniederschlag wird abfiltriert und gründlich ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze erhitzt. Man nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtriert, füllt das Filtrat auf 100 ml auf und kann sofort die flammenphotometrische Messung anschließen. Diese erfolgt in einem etwas abgeänderten Zeiss'schen Flammenphotometer (die Photometerskala wird nach dem Kreisbogen mit dem Radius 300 cm gekrümmt, zusätzlich wird ein Feinmanometer mit der Steigung 1 : 10 zur Kontrolle des Acetylendrucks verwendet; an Stelle des mitgelieferten Farbfilters dient ein Na-Interferenzfilter). Nach etwa 20—30 min „Einbrennen" der Apparatur mit einer beliebigen Na-Lösung zerstäubt man etwas Bezugslösung, reguliert mit der Irisblende den Skalenausschlag in den günstigsten Meßbereich (300—400 mm) und stellt bei Kompensationsschaltung unter Zerstäubung von dest. Wasser den Nullpunkt ein. Dann bereitet man in Petri-Schalen vor: die Bezugslösung (s. u.), eine Eichlösung (s. u.) zur Steilheitsbestimmung und die Probelösung. Man zerstäubt zuerst die Bezugslösung, dann die anderen Lösungen und macht nach jeweils 30 sec Wartezeit von jeder Lösung 10 Einzelablesungen, aus denen die Mittelwerte genommen werden. Für die Auswertung werden von den einzelnen Wertepaaren $\log I_p$—$\log I_b$ bzw. $\log I_e$—$\log I_b$ berechnet, mit denen man aus der Eichkurve den Na-Gehalt entnimmt. Die Eichlösungen zur Aufstellung der Eichkurve sind $NaClO_4$-Lösungen, die man durch Abrauchen der entsprechenden Einwaagen von NaCl mit Perchlorsäure erhält. Wegen des geradlinigen Verlaufs der Eichkurve genügen 2 Eichlösungen mit z. B. 0,016% Na und 0,026% Na. Die Bezugslösung hat dann zweckmäßig etwa 0,020% Na.

Die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium im Kalk-Natronglas kann nach F. Hegemann und B. Pfab[1] beschleunigt werden, wenn man den Aufschluß des Glases mit Flußsäure und Oxalsäure nach N. A. Tananaev und A. K. Babko[2] durchführt. Die überschüssige Oxalsäure wird bei 190° C absublimiert, der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen. Calciumoxalat bleibt im Rückstand, die Alkalien gehen als Oxalate in das Filtrat, das auf ein bestimmtes Volumen gebracht und anteilweise in die Flamme zerstäubt wird. Die beim Calciumoxalat verbleibende Natriummenge ist bei einer Probeneinwaage von 0,2 g und viermaligem Auskochen des Rückstandes mit Wasser zu vernachlässigen. Die Analysendauer beträgt 1½—2 Std. Die Natriumwerte sind auf ± 0,4% des jeweiligen Gehaltes reproduzierbar; sie stimmen mit den nach der langwierigeren Flußsäure-Perchlorsäuremethode[3] erhaltenen Zahlen ausgezeichnet überein. Gegenüber dem chemischen Verfahren fallen die flammenphotometrischen Werte meist etwas höher aus. Die Kaliumwerte weichen bei Gesamtgehalten von weniger als 1% K_2O von den Sollwerten um weniger als 0,04% K_2O absolut ab. — *Ausführung.* Man versetzt 0.2 g gepulvertes Glas (Korngröße 0,5—1 mm) in einer Platinschale mit 10 ml 40%iger Flußsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit 10 ml Wasser auf, versetzt mit 0,5 g fester Oxalsäure, bringt zur Trockne und erhitzt im Trockenschrank auf 190—200° C bis zur Vertreibung der überschüssigen Oxalsäure. Der Rückstand wird nacheinander viermal mit je 20 ml Wasser unter Rühren aufgekocht, dekantiert und filtriert. Die Filtrate werden in einem 100 ml-Meßkolben gesammelt, mit Wasser zur Marke

[1] Glastechn. Ber. 28, 85—89 (1955). Techn. Hochsch. München.

[2] Ukrain. chem. J., wiss. Teil 4, 539 (1929).

[3] Vgl. das vorstehende Referat.

ergänzt und nach der früher gegebenen Vorschrift[1] weiterbehandelt. Für die Na-Bestimmung dienen Eichlösungen mit 0,68 g, 0,63 g und 0,58 g Natriumoxalat im Liter, die Eichlösungen für die K-Bestimmung enthalten 0,00005—0,00125% K_2O als Oxalat und außerdem 0,029% Na_2O als Oxalat.

Um auch bei verhältnismäßig hohem Kaliumgehalt genaue Natriumbestimmungen durchführen zu können, schlagen F. Hegemann und B. Pfab[2] die vorherige *Abtrennung des Kaliums als Tetraphenyloborat* vor. — *Arbeitsweise.* Als Reagens dient eine wäßrige, immer frisch zu bereitende Lösung von Tetraphenyloborsäure, die durch Behandeln des Lithiumsalzes mit dem Kationenaustauscherharz Dowex 50 erhalten wird. Im Filtrat des $K[(C_6H_5)_4B]$-Niederschlags scheidet man das überschüssige Fällungsmittel mit Ammoniak ab, verkocht den NH_3-Überschuß und benützt die verbleibende Lösung zur flammenphotometrischen Bestimmung des Natriums[3]. Für die Bestimmung des Kaliums im Niederschlag eignet sich das argentometrische Verfahren nach F. L. Hahn[4]; die direkte Wägung des Kaliumtetraphenyloborates ist hier nicht möglich, weil dem Niederschlag kleine Mengen von Zersetzungsprodukten der Tetraphenyloborsäure beigemengt sind.

In einem weiteren Beitrag zur flammenphotometrischen Natrium- nnd Kaliumbestimmung in Gläsern teilen F. Hegemann und B. Pfab[5] mit, daß die störende wechselseitige Beeinflussung von K und Na in der Flamme durch *Zugabe eines großen Überschusses von* $BaCl_2$ weitgehend ausgeschaltet werden kann. Die beiden Alkalien können dann unabhängig von ihrem Mengenverhältnis nebeneinander bestimmt werden. Bariumchlorid wirkt als „Puffersubstanz" im Sinne der Theorie von K. Schäfer und K. Staab[6]. Um eine noch ruhige Zerstäubung einerseits und eine genügende Intensität anderseits zu erreichen, müssen die Lösungen etwa 0,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$/100 ml und 0,001—0,00001 g Alkalien/100 ml enthalten. Für Glassorten mit Gehalten zwischen 2 und 20% K_2O bzw. Na_2O genügen 2 Eichlösungssätze und zwar für die K-Bestimmung ein Satz mit 0,0008—0,008 g K_2O/100 ml H_2O bei konstanten Gehalten von 0,0044 g Na_2O und 0,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ je 100 ml Wasser, für die Na-Bestimmung ein Satz mit 0,0008—0,008 g Na_2O/100 ml H_2O bei konstanten Gehalten von 0,0044 g K_2O und 0,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ je 100 ml Wasser. Der Aufschluß der Glasproben erfolgt mit Oxalsäure-Flußsäure[7]. Der Lösung sind dann entsprechende Mengen Salzsäure zuzusetzen. Gearbeitet wird in der Luft-Acetylenflamme. Die Analysengenauigkeit beträgt $\pm 0{,}1\%$ Alkalioxyd (absolut) im Glas.

I. Unger und L. Unger[8] bemerken zu der vorstehenden Mitteilung von F. Hegemann und B. Pfab[5], daß das vorgeschlagene Verfahren beim *Arbeiten mit dem* Beckman-*Flammenphotometer* wegen der Salzabscheidung an der Capillare des Zerstäubers nicht anwendbar ist. In gewissen Konzentrationsbereichen tritt

---

[1] Hegemann, F., und B. Pfab: Glastechn. Ber. **26**, 238 (1953); vgl. das vorstehende Referat.

[2] Glastechn. Ber. **28**, 242—243 (1955); Techn. Hochsch. München.

[3] Hegemann, F., und B. Pfab: Glastechn. Ber. **26**, 238 (1953); vgl. diese Z. **153**, 134 (1956).

[4] Diese Z. **145**, 97 (1955).

[5] Glastechn. Ber. **28**, 437—438 (1955). Techn. Hochsch. München.

[6] Naturwissenschaften **39**, 375 (1952).

[7] Hegemann, F., und B. Pfab: Glastechn. Ber. **28**, 85 (1955); vgl. diese Z. **153**, 135 (1956).

[8] Glastechn. Ber. **29**, 15 (1956). Glashüttenwerke Düsseldorf-Gerresheim.

aber bei dem Beckman-Brenner und Spektralphotometer Modell B auch ohne $BaCl_2$-Zusatz überhaupt keine Querbeeinflussung auf, so daß man ohne besondere Maßnahmen Na und K nebeneinander erfassen kann. Man schließt 110 mg Glas mit nicht mehr als 18% Na_2O und 2,4% K_2O nach F. HEGEMANN und B. PFAB[1] mit Flußsäure und Oxalsäure auf, ergänzt auf 500 ml und zerstäubt. Die Alkalikonzentrationen sind dann nicht höher als 4 mg Na_2O und 0,5 mg K_2O je 100 ml (gegenüber 29 mg Na_2O und 1,2 mg H_2O/100 ml bei[1]). Die Bestimmungen sind auf $\pm$ 0,5% genau. H. KURTENACKER

Eine flammenphotometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Mangan in Gläsern und Rohmaterialien ohne vorherige Abtrennung störender Elemente beschreibt N. ROY[2]. Die Störungen werden dadurch umgangen, daß zunächst eine halbquantitative Übersichtsanalyse gemacht wird, nach der die Vergleichslösungen hergestellt werden. Eingangs geht Verf. sehr ausführlich auf die vielen bekannten Störungsmöglichkeiten ein und bringt in Tabellen und einem Diagramm eigene Messungen zu diesem Problem. — *Ausführung.* Zur quantitativen Analyse werden 0,5 g pulverisierten Glases (200 mesh) mit 7 ml Perchlorsäure und 5 ml Flußsäure in der Hitze gelöst, eingedampft, mit 1—2 ml 6 n Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Natriumnachweises werden zur Natriumbestimmung 5 ml dieser Lösung auf 200 ml aufgefüllt. Diese Lösungen werden mit einem Beckman-Spektralphotometer Modell B mit dem Flammenzusatzgerät Nr. 9125 bei einer Spaltbreite von 0,01 mm analysiert. Die Intensitäten werden gemessen bei 589 mμ für Natrium, 767 mμ für Kalium, 422,7 mμ für Calcium, 403 mμ für Mangan und 383 oder 371 mμ für Magnesium. Als Heizgas dient ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch mit 10 lbs/sq. inch Sauerstoffdruck und 4 lbs/sq. inch Wasserstoffdruck für Natrium, Kalium, Calcium und Mangan. Bei kleinen Konzentrationen und für Mg wurde der Wasserstoffdruck auf 5 lbs/sq. inch einreguliert. Vor und hinter der Probe wird jeweils die Standardprobe sowie eine Leerprobe gemessen. Die Konzentration kann wegen der Linearität der Eichkurven errechnet werden. Ein Vergleich zwischen flammenphotometrischen und chemischen Werten zeigt gute Übereinstimmung. F. ROSENDAHL

Ein zerstörungsfreies Bestimmungsverfahren für Mangan in Glas beschreiben L. I. GANAGO und N. A. TANANAEV[3]. Die Oberfläche des Prüfglases (und eines Vergleichsglases) wird mit Paraffin überzogen. Paraffinfrei gemachte Mulden werden dann 5 min mit je 2 Tropfen Flußsäure behandelt (Umrühren mit paraffiniertem Glasstab). Dann wird die Flüssigkeit capillar in 2 Meßzylinder übergeführt, nachgespült (bis 1½ oder 2 ml), 3—4 Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) werden zugegeben, es wird einige Sekunden gekocht und mit Wasser nachgefüllt (1—2 ml). Alsdann werden 0,5 ml gesättigte Ammoniumpersulfatlösung, 2—3 Tropfen 0,1%ige $AgNO_3$-Lösung und 4—6 Tropfen Schwefelsäure (1 : 3) zugegeben, sodann bis zum Auftreten der himbeerfarbenen Tönung gekocht. Die Permanganatfarbe wird colorimetriert (Prüf- und Vergleichsglas). A. v. WILPERT

Eine schnelle und genaue flammenphotometrische Methode der Silberbestimmung in Cadmium- und Zinksulfid-Phosphoren ohne Trennoperationen ist von A. O. RATHJE[4] ausgearbeitet. Silber wird in diesen Proben in der Größen-

[1] Glastechn. Ber. **28**, 85 (1955); vgl. diese Z. **153**, 135 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 34—39 (1956). Thatcher Glass Manufacturing Co., Elmira. N. Y. (USA).

[3] Ž. anal. Chim. **10**, 378—379 (1955) [Russisch]. Polytechn. Inst., Swerdlowsk.

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1583—1585 (1955). General Electric Co., Cleveland, Ohio.

ordnung von 10^{-2} % als Aktivator verwendet. Gemessen wird mit dem Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenphotometerzusatz, Modell 9200, unter Verwendung eines Wasserstoff-Sauerstoffbrenners und eines Multipliers. Die Emissionslinie 338.3 mμ dient als Analysenlinie. Unter den gewählten Bedingungen ist die Emission der Silberkonzentration im Bereich von 0–5 μg/ml direkt proportional. Acetonzusatz zur Analysenlösung erhöht die Empfindlichkeit für Silber. Wegen der Flüchtigkeit des Acetons wird der Acetonanteil der Analysenlösung jedoch niedrig gehalten (30 ml Aceton je 100 ml Analysenlösung). Die Phosphore enthalten fast immer Natrium- und Magnesiumchlorid ($\sim$ 0,040% Na, $\sim$ 0,12% Mg), weshalb die Intensität der Silberlinie zu hoch beobachtet wird. Zur Kompensation der Störung setzt man bei bekanntem Na- und Mg-Gehalt der Standard- und Blindlösung die gleichen Na- und Mg-Mengen zu. Sind die Konzentrationen unbekannt, so kann man, da der Untergrund in diesem Gebiet Bandencharakter hat, den Untergrund auf beiden Seiten der Analysenlinie messen und den Mittelwert als Untergrundstrahlung von der Analysenlinie abziehen. Geringe Änderungen des Konzentrationsverhältnisses Zink/Cadmium können vernachläßigt werden. Trotzdem ist es ratsam, der Standardlösung entsprechende Mengen Zink und Cadmium zuzusetzen. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage mit 50—500 μg Silbergehalt wird mit 5 ml Wasser und 30 ml konz. Salzsäure erhitzt bis Silber komplex in Lösung geht und die Flüssigkeit völlig klar ist. Die abgekühlte Lösung wird in einem 30 ml Aceton enthaltenden 100 ml-Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die optimalen Bedingungen für die Bestimmung sind: Spaltbreite 0,2 mm, Sauerstoffdruck 10 lbs. (0,7 Atü) Wasserstoffdruck 7 lbs. (0,5 Atü). Bei jeder gemessenen Probe wird eine Blindlösung und eine Standardlösung mit 500 μg/ml Silber mit gemessen. Die Methode wurde an Testlösungen mit 55—460 μg Ag geprüft, die größte Abweichung betrug 12 μg Ag. Die Grenze der Anwendbarkeit der Methode liegt bei Gehalten von 5—10 ppm Silber in Phosphoren. F. Rosendahl

Über die Bestimmung großer und kleiner Gehalte verschiedener Elemente in Kupferlegierungen für die die „Universal Source Unit"[1] verwendet wird, berichten J. Kashima und K. Yasuda[2]. Bei diesen Versuchen wird die Bestimmung von Zink in Messing und Phosphor, Blei und Eisen in Bronze behandelt. Für die Zinkbestimmung werden die Zn I-Linien 3075.9 Å, 3072,1 Å, 3018,4 Å gegen die Cu I-Linie 3063,4 Å und Zn II 2557,8 Å gegen Cu II 2544,8 Å photometriert und die entsprechenden Eich- und Abfunkkurven, die einen befriedigenden Verlauf zeigen, wiedergegeben. Für P, Pb und Fe werden folgende Linienpaare verwendet: PI 2535,7 Å CuI 2441,6 Å; PbI 2833,1 Å/CuI 2882,9 Å und FeII 2755,7 Å CuI 2882,9 Å. Die Entladungsarten werden den Analysenaufgaben jeweils in geeigneter Weise angepaßt. J. van Calker

Eisen, Stahl. J. Kashima und K. Yasuda[3] berichten in einer zweiten Mitteilung über die *spektrochemische Analyse mit der „Universal Source Unit"*[4] über *die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.* Soweit sich der englischen Zusammenfassung und den Abbildungen entnehmen läßt, bestimmen sie hierzu das Intensitätsverhältnis von C I 2478,573 – Fe II 2478,569 zu Fe II 2480,16, d. h. die Überlagerung der Kohlenstofflinie wird in Kauf genommen und ihre Intensität in das Meßverfahren mit eingeeicht. Für Gußeisen arbeiten die Verff. mit folgenden

[1] Vgl. diese Z. **153**, 55 (1956).

[2] Jap. Analyst **4**, 491—496 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.)

[3] Jap. Analyst **4**, 482—486 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.).

[4] I. Mitt. Kashima, J., und K. Yasuda, Jap. Analyst **4**, 427 (1955); vgl. diese Z. **153**, 55 (1956).

Daten ihres Entladungskreises: C = 10 μF, L = 400 μH, R = 6,5 Ω und Ladespannung des Kondensators E = 990 V. Für Stahl dagegen werden folgende elektrischen Daten eingestellt: C = 40 μF, L = 400 μH, R = 5,5 Ω und E = 850 V.
J. VAN CALKER

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl führt P. H. SCHOLES[1] durch Verbrennung des Kohlenstoffs mit Hilfe von gut gereinigtem Sauerstoff durch. Nach Beseitigung von Schwefelgasen und Wasser wird das gebildete CO_2 in einem mit Natronasbest beschickten Mikroabsorptionsrohr absorbiert und gravimetrisch bestimmt. Bei Einwaagen von 10—50 mg Stahl beträgt der mittlere Fehler bei 0,1—0,5% C ± 0,01—0,02%, bei 3% C ± 0,1%. — *Verfahren.* Zur Reinigung von CO und Kohlenwasserstoffen wird der für die Verbrennung erforderliche Sauerstoff bei Gegenwart von Platinasbest auf 500° C erhitzt. Das gebildete Wasser und CO_2 werden in einem U-Rohr durch $Mg(ClO_4)_2$ und Natronasbest absorbiert. Dann folgt das Verbrennungsrohr von 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Man füllt 10—50 mg Stahl, bei C-Gehalten < 0,05% bis zu 200 mg, in ein Verbrennungsschiffchen „000". Hochlegierte Stähle verbrennen leichter bei Anwesenheit von einigen Milligrammen Zinkstaub. In besonderen Fällen kann man auch eine äquivalente Menge weiches Eisen zusetzen. Vor der eigentlichen Verbrennung leitet man mindestens 1 Std lang Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/min durch die Apparatur und verbrennt dann etwas C-haltiges Eisen, um die Gummiverbindungen mit CO_2 zu sättigen. Dann darf eine Berührung der Geräte nur noch mit weichem Leder stattfinden. Die Verbrennung findet bei 1300° C, in besonderen Fällen bis zu 1450° C, statt. Die Gase durchstreichen einen Blasenzähler mit 2 ml Chromschwefelsäure zur Entfernung von S-Gasen, ein U-Rohr mit granuliertem Zink zur Absorption verspritzter Säure und $Mg(ClO_4)_2$ zur Absorption von Wasser. Dann erfolgt die Absorption des Kohlendioxyds in einem PREGL-Absorptionsrohr, das mit Natronasbest (10—14 mesh) und an jedem Ende mit einer geringen Menge $Mg(ClO_4)_2$ gefüllt ist. Nach erfolgter Verbrennung leitet man noch 15 min Sauerstoff durch die Apparatur und wägt das PREGL-Rohr alle 10—12 min bis zur erfolgten Gewichtskonstanz auf einer guten Mikrowaage. H. PLUSKAL

F. JUNGBLUT[2] berichtet in einer ausführlichen Arbeit *über die Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-naphthol in Stählen.* Nach Festlegung der Absorptionsspektren, Aufstellung von Eichkurven und Überprüfung von Störungen durch Reagentien und Begleitelemente in Kobaltstählen gibt der Verf. folgende *Arbeitsvorschrift* an: Die Probe (0,1 g) wird in einem 300 ml-Glaskolben mit 20 ml Schwefel-Phosphorsäure [150 ml H_2SO_4 (D 1.84) + 700 ml Wasser + 150 ml H_3PO_4 (D 1,70)] und 1 ml Salpetersäure (D 1,40) gelöst und die Lösung auf 1000 ml verdünnt. Bleibt ein kohlenstoffhaltiger Rückstand, so schließt man ihn im Platintiegel mit Kaliumhydrogensulfat auf und gibt den Aufschluß zur Ausgangslösung hinzu. Nun werden aus dem 1000 ml-Meßkolben je 20 ml in zwei 100 ml-Meßkolben abpipettiert und auf 25° C erwärmt. Zu beiden gibt man je 20 ml Ammoniumcitratlösung (250 g/l) und 40 ml Ammoniaklösung (D 0,97). Nun versetzt man die eine Probe tropfenweise unter Schütteln mit 2 ml Reagenslösung (0,25 g β-Nitroso-α-naphthol in 200 ml 96%igem Äthanol) und füllt beide Kolben auf 100 ml auf. Die nicht mit dem Reagens versetzte Probe dient als Vergleichslösung. Gemessen wird die Extinktion in 2 cm-Küvetten bei 585 mμ. Für die Bestimmung sind 3 Eichkurven notwendig. Die eine für Stähle unter 3%, die zweite für 3—15% und die dritte für 12—21%

[1] Metallurgia (Manchester) **53**, 129—131 (1956). The British Iron and Steel Research Association.

[2] Chim. analytique **38**, 49—54 (1956). Aciéries réunies de Burbach Eich-Dudelange (Luxemburg).

Kobalt. Das Beersche Gesetz ist in allen Bereichen erfüllt. Nach der angegebenen Vorschrift stören die üblichen Begleitelemente (Mn, Cr, W, V, Mo, Cu) nicht. Nach den Beleganalysen erzielt das Verfahren ausgezeichnete Ergebnisse. Die Methode läßt sich auch auf andere Produkte (Hartmetalle, gekohlte Substanzen) anwenden.
H. Specker

Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen. W. Schuhknecht und H. Kunz[1] unterzogen das von A. Seuthe[2] angegebene Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen einer kritischen Nachprüfung. Sie stellten hierbei fest, daß bei Befolgung der gebräuchlichen Arbeitsvorschrift für diese Analyse Schwefelverluste durch Zurückbleiben von Schwefelverbindungen im Verbrennungsrückstand, durch Hängenbleiben von Schwefelsäure im Verbrennungsrohr sowie durch unvollständige Absorption der schwefelhaltigen Verbrennungsgase in der verwendeten Vorlage eintreten. Diesen im Sinne einer Erniedrigung der Meßwerte wirksamen Fehlerquellen steht die Miterfassung von Salzsäure und Salpetersäure, die den Schwefelgehalt höher erscheinen läßt, gegenüber. Die Verff. beschäftigen sich mit der Eliminierung der einzelnen Fehlerquellen und schlagen eine neue, unter Anwendung von Grote-Krekeler-Apparatur und Konduktoskop ausgearbeitete Vorschrift zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen vor. Bei dieser wird a) der Schwefel durch Zusatz von geglühtem Ferriphosphat quantitativ aus dem Verbrennungsrückstand ausgetrieben, b) das Übergehen von Phosphorsäure in die Vorlage durch Einbringen von Zirkondioxyd ins Verbrennungsrohr unterbunden, c) die im Verbrennungsrohr haftende Schwefelsäure durch vollständiges Ausheizen restlos in die Vorlage getrieben, d) durch Anwendung der Grote-Vorlage eine völlige Absorption der schwefelhaltigen Verbrennungsgase sichergestellt und e) die Miterfassung anderer Säuren durch kombinierte Anwendung von Neutralisation und konduktometrischer Titration vermieden.
W. Schuhknecht

Über Erfahrungen bei der chromatographischen Bestimmung von Uran in ungarischen Kohleaschen berichten J. Szonntagh, L. Farády und A. Jánosi[3]. Sie versuchten die Trennung des Urans von den anderen Aschebestandteilen nach dem Verfahren von H. Burstall und R. A. Wells[4]. Die von diesen benutzten Whatman Ashless Tablets standen ihnen nicht zur Verfügung, es wurde daher Whatman Ashless Nr. 214 mit Salpetersäure aktiviert, mit Wasser nitratfrei gewaschen, dann mit Alkohol und Äther das Wasser entfernt. Diese Celluloseart hielt 5% Uran zurück, die übrigen Cellulosearten bewährten sich weniger. — *Verfahren.* 2—3 g der höchstens bei 900° C geglühten Kohlenasche werden mit der achtfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Die Lösung wird in einer Platinschale (Porzellanschale verursacht Uranverluste) zweimal mit konz. Salpetersäure eingetrocknet, in Salpetersäure gelöst, filtriert und wieder eingedampft. Der Rückstand wird laut Vorschrift[4] in 10—20 ml Äther-Salpetersäuremischung aufgenommen, gut verrührt und auf die Adsorptionskolonne gegossen. Nachgewaschen wird mit 100 ml Lösungsmittelmischung. Bei guter Funktion der Cellulosesäule läuft nur Uran durch. Die gesammelte Lösung wird mit der gleichen Menge Wasser vermischt, der Äther verdunstet und die Lösung in der Platinschale mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure bis zum Erscheinen der weißen Dämpfe eingeengt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf 25 ml verdünnt und in einen 50 ml Meßkolben filtriert.

[1] Brennstoff-Chem. **37**, 78—84 (1956). Chem. Hauptlabor. Saarbergwerke.

[2] Glückauf **75**, 409, 909 (1939).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 312—314 (1955) [Ungarisch]. (Mit franz. Zus.-fass.) Techn. Univ., Veszprém.

[4] Analyst **76**, 396 (1951); vgl. diese Z. **137**, 34 (1952/53).

Nach Zugabe von 5 ml einer 1% Natriumsulfit enthaltenden, 10%igen Hexacyanoferrat(II)-lösung, wird bis zur Marke aufgefüllt. Aus der Extinktion der Lösung wird der Urangehalt mit Hilfe einer mit Uranylnitrat bereiteten Eichkurve ermittelt. Die Ergebnisse sind auf 15% reproduzierbar. Der Urangehalt der Aschen beträgt im Mittel 0,017%. J. Plank

Für die Analyse der Kohlenwasserstofffraktion von Gilsonit trennen J. M. Sugihara und T. F. McCullough[1] diese durch 2malige chromatographische Behandlung auf einer Magnesol-Celite-Kolonne (5 : 1) ab. Als Elutionsmittel dienen Benzin und Petroläther. Dadurch können aus verschiedenem Material 4—8% Kohlenwasserstoffe, die „Giltenfraktion", isoliert werden. Die Giltene werden dann durch fraktionierte Destillation in 9 Fraktionen geteilt und durch Silicageladsorption in aromatische und nichtaromatische Anteile zerlegt. Die Identifizierung geschieht durch Messung der Dichten, Molekulargewichte, Brechungsindices und Spektren. Es wurden 30—40% aromatische und 60—70% Naphthenmoleküle gefunden. — *Verfahren.* Man füllt einen Büchner-Trichter von 70 mm Höhe und 95 mm Durchmesser mit einer Mischung von 5 Teilen Magnesol (hydratisiertes Magnesiumsilicat) und 1 Teil Celite (Kieselgur), bedeckt mit einem Filter und mit genügend Benzin, um die Füllung 1 cm tief zu befeuchten. Dann saugt man eine Lösung von 20 g Gilsonit in 90 ml Benzol durch die Säule und eluiert 6—7mal mit je 90 ml-Anteilen Benzol. Nach Abdampfen des Benzols aus dem Eluat wird der Rückstand in 25 ml Petroläther (35—60° C) gelöst und auf eine mit Petroläther befeuchtete Kolonne (30×100 mm) des gleichen Adsorptionsmittels gegeben. Die Entwicklung erfolgt mit Petroläther bis zur Erlangung von 150 ml Eluat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Eluat bleiben 1.2—1.6 g Giltene zurück. Zur fraktionierten Destillation, die bei 0,06 — 0,03 mm Hg durchgeführt wird, werden 75 g Giltene verwendet. Man fängt 9 Fraktionen auf, die man in 2 g-Anteilen auf einer Silicagelkolonne von 35×130 mm durch Elution mit 250 ml niedrig siedendem Petroläther von den nichtaromatischen Anteilen trennt. Die aromatischen Bestandteile werden dann durch 250 ml Äthyläther oder Benzol eluiert. Nach Beseitigung der Lösungsmittel auf dem Wasserbad werden die Substanzen im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Charakterisierung werden chemische Analysen, Dichtebestimmungen in einer mikrovolumetrischen Flasche, kryoskopische Messungen in Benzin, UV-Spektralaufnahmen unter Verwendung von 2.2.4-Trimethylpentan als Lösungsmittel und Vergleichslösung und Messungen des Brechungsindexes durchgeführt. Oxydationsversuche zeigten das Fehlen ungesättigter Olefine. Eine tiefe Rotfärbung weist auf Mischungen von aromatischen Verbindungen mit Pikrinsäure hin. H. Pluskal

Ein Nachweis für Pech und Bitumen wird von A. D. Baynes-Cope[2] durch papierchromatographische Trennung durchgeführt. 10—50 μg Probe werden 1 cm vom Ende eines Whatman Nr. 4-Papierstreifens (10×1.5 cm) aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend zunächst mit Toluol, bis die Front 4—5 cm gewandert ist, trocknet und entwickelt weiter mit trockenem Methanol, bis die Front 8 cm gewandert ist. Bei der Prüfung der Fluorescenz des getrockneten Papiers unter ultraviolettem Licht zeigt sich Bitumen als orangebrauner Strich am Ende der Toluolfront und Kohlenteerpech als strahlend blauer Strich zwischen Toluol- und Methanolfront. Mineralöle erscheinen als blauer Strich direkt hinter der Toluolfront. Kreosot und Kreosotrückstände verhalten sich wie Pech. — Zum Nachweis kleiner Mengen *Bitumen in Kohlenteerpech* wird 1 mg Substanz in wenig Chloroform gelöst und auf Whatman Nr. 2-Papier (50×4 cm) aufgetragen. Beim Entwickeln soll sich die

[1] Analyt. Chemistry **28**, 370—372 (1956). Univ. Salt Lake City, Utah (USA).
[2] Analyst **80**, 839—840 (1955). Government Labor., London.

Toluolfront 20 cm und die Methanolfront weitere 25 cm bewegen. Die Nachweisgrenze beträgt 1% Bitumen in 1 mg Probe, wenn künstliche Mischungen zum Vergleich herangezogen werden. Schwere Mineralöle können sich ähnlich wie Bitumen verhalten. HILDEGARD PLUSKAL

Die quantitative UR-spektrometrische Bestimmung der in Teer bzw. Teeröl enthaltenen Phenole — *Phenol* (9,34 μ), *o-Kresol* (9,04 μ), *m-Kresol* (12,85 μ), *p-Kresol* (12,22 μ), *2,3-Xylenol* (9,37 μ), *2,4-Xylenol* (12,27 μ), *2,5-Xylenol* (10,04 μ), *2,6-Xylenol* (13,09 μ), *3,4-Xylenol* (9,95 μ), *3,5-Xylenol* (14,68 μ), *o-Äthylphenol* (13,30 μ), *m-Äthylphenol* (11,03 μ), *p-Äthylphenol* (12,07 μ), *2,3,6-Trimethylphenol* (9,22 μ) und *2,4,6,-Trimethylphenol* (11,70 μ) — kann bei den angegebenen Schlüsselbanden nach einer von F. V. FAIR und R. J. FRIEDRICH[1] angegebenen Vorschrift nach vorangehender Abtrennung und Fraktionierung durchgeführt werden. Die Phenole werden mit 10%iger Natronlauge aus der Teerprobe extrahiert, mit 30%iger Schwefelsäure ausgefällt und mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet, von der Hauptmenge Benzol getrennt und dann in einer Kolonne von mindestens 25 theorerischen Böden bei 50 mm Hg fraktioniert. Innerhalb der einzelnen Fraktionen treten bei der nachfolgenden Spektrometrie keine störenden Koinzidenzen auf. Fraktion 1 (Kp bis 113° C) enthält Phenol, o-Kresol, 2,6-Xylenol, Fraktion 2 (Kp 113—121° C) m- und p-Kresol, o-Äthylphenol, Fraktion 3 (Kp 121—127° C) 2,3-, 2,4- und 2,5-Xylenol, Fraktion 4 (Kp 127—134° C) 3,5-Xylenol, m- und p-Äthylphenol und 2,4,6-Trimethylphenol, Fraktion 5 (Kp 134—144° C) 3,4-Xylenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Die Spektren der Fraktionen werden in etwa 2%iger Lösung in Schwefelkohlenstoff bei Schichtdicken von 0,1 mm gegen Schwefelkohlenstoff gemessen und in der bei Vielkomponentenanalysen üblichen Weise mittels Lineargleichungssystemen ausgewertet. Die dazu benutzten Schlüsselbanden erfüllen, abgesehen von der des o-Kresols, das BEERsche Gesetz. Die Abweichungen beim o-Kresol verursachen aber nur geringe Fehler. Das Verfahren liefert bei der Analyse synthetischer Mischungen befriedigende Ergebnisse. H. SPECKER

Kohlenwasserstoffe. *Zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, besonders von Paraffinen* (verzweigten Paraffinen) *von Cycloparaffinen* durch Adsorption schlagen B. J. MAIR, M. J. MONTJAR und F. D. ROSSINI[2] eine neue Methode vor. Die Adsorption erfolgt an Silicagel (100—200 mesh) (Davison Chemical Corp., grade 70) im Sinne der Verteilungschromatographie in Gegenwart zweier zugesetzter Substanzen, von denen eine in der adsorbierten, eine in der flüssigen Phase wirksam ist. Das Adsorptionsmittel wird deshalb vorher mit soviel Äthylenglykolmonomethyläther oder Diäthylenglykolmonomethyläther behandelt, daß es gerade noch nicht feucht oder klumpig wird. Die zu trennende flüssige Mischung der Kohlenwasserstoffe von 8—14 ml wird auf die Adsorptionssäule gegeben und wenn sie ganz in das Adsorptionsmittel eingedrungen ist, wird die in der flüssigen Phase wirksame Zusatzsubstanz zugefügt. Es fanden Heptacosafluorotributylamin $(C_4F_9)_3N$ oder perfluorierter cyclischer Äther $C_8F_{16}O$ (vgl. B. J. MAIR[3]) hierzu Verwendung. Beim Passieren der fluorhaltigen Verbindung tritt ein Austausch der Kohlenwasserstoffmoleküle ein. Die Fluorverbindung vermindert nämlich die Tendenz des Paraffins, aus der flüssigen Phase herauszutreten, relativ mehr als die des Cycloparaffins; während der Glykoläther die Tendenz des Cycloparaffins, aus der adsorbierten Phase herauszutreten, relativ mehr vermindert als die des Paraffins. Infolgedessen gelangt das

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1886—1888 (1955). Pittsburgh Consolid. Coal Co., Library, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 56—61 (1956). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 52 (1956); vgl. das folgende Referat.

Paraffin zuerst aus der Säule heraus. Wenn die Trennung einigermaßen vollständig ist, zeigt eine graphische Darstellung der Brechungsindices des Filtrats in Abhängigkeit vom Volumen 2 Spitzen; die erste Spitze gibt die Menge von Filtrat an, die die Paraffinkomponente enthält, die zweite Spitze gibt die Menge Filtrat an, die das Cycloparaffin enthält. Die Trennung von Kohlenwasserstoff und fluorierter Verbindung erfolgt durch Destillation (wenn die Siedepunkte mehr als 60° C auseinanderliegen) oder durch Extraktion mit Alkohol[1]. Die Trennung mehrerer binärer Kohlenwasserstoffmischungen ist ausführlich beschrieben. Die Resultate ergeben, daß die Reihenfolge beim Eluieren der Kohlenwasserstoffe umgekehrt wie bei gewöhnlichen Adsorptionen ist. Verzweigte Paraffine sind löslicher in den fluorierten Verbindungen, als die entsprechenden normalen Paraffine, deshalb lassen sich verzweigte Paraffine auch besser von den Cycloparaffinen trennen. Man muß bei Temperaturen arbeiten, die bei oder etwas oberhalb der Temperatur der vollständigen Mischbarkeit von Paraffin und fluorierter Verbindung liegen. Befriedigende Ergebnisse bei der Trennung werden erhalten, wenn die Löslichkeit des Paraffins in der fluorierten Verbindung von der gleichen Größenordnung wie die des Cycloparaffins in den Glykoläthern ist.

Zur Trennung von Kohlenwasserstoffen durch azeotrope Destillation benutzte B. J. Mair[1] fluorhaltige Verbindungen, nämlich einen perfluorierten, cyclischen Äther $C_8F_{16}O$ (Minnesota Mining and Manufacturing Co., No 0—75) und Heptacosafluorotributylamin $(C_4F_9)_3N$ (Minnesota Mining and Manufacturing Co., No. N—43). Die azeotrope Destillation von Kohlenwasserstoffen mit diesen fluorhaltigen Substanzen ergibt, daß der Siedepunkt des Azeotrops eines Cycloparaffins niedriger liegt als das eines entsprechenden Azeotrops eines Paraffinkohlenwasserstoffes, wenn das Cycloparaffin und der Paraffinkohlenwasserstoff etwa denselben Siedepunkt besitzen. Der Siedepunkt des azeotropen Gemisches eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit diesen fluorierten Substanzen liegt wahrscheinlich noch niedriger. Es wird vorgeschlagen, die azeotrope Destillation abwechselnd mit Hilfe einer der sonst üblichen polaren organischen Substanzen und einer der neuen fluorhaltigen Verbindungen durchzuführen. Es ist dann möglich, eine vollständige Trennung der verzweigten Kohlenwasserstoffe von den Cycloparaffinen zu erreichen, da die sonst üblichen polaren organischen Verbindungen wie Alkohole, Glykoläther usw. die Siedepunkte der azeotropen Gemische gerade in umgekehrter Richtung beeinflussen. Folgende Mischungen wurden destilliert: Gleiche Volumina (je etwa 175 ml) von 2,2,4-Trimethylpentan und Methylcyclohexan mit dem perfluorierten cyclischen Äther $C_8F_{16}O$; 25 bzw. 29 ml 2,3,5-Trimethylhexan und Äthylcyclohexan mit $C_8F_{16}O$; 90 bzw. 100 ml 3,3,5-Trimethylheptan und n-Propylcyclohexan mit Heptacosafluorotributylamin. Die Kohlenwasserstoffe wurden aus dem Destillat durch Extraktion mit Äthylalkohol bei niedrigen Temperaturen wiedergewonnen. Man verwendet etwa das halbe Volumen an Äthylalkohol, wäscht dann den alkoholischen Extrakt mit Wasser und trennt so den Kohlenwasserstoff ab. Bei Verwendung des perfluorierten cyclischen Äthers wurde das Destillat bei —80° C extrahiert, bei Heptacosafluorotributylamin wurde die Extraktion bei —15° C ausgeführt. Probeversuche mit 2,2,4-Trimethylpentan und $C_8F_{16}O$ zeigten, daß der wiedergewonnene Kohlenwasserstoff weniger als 0.2% der fluorierten Verbindung enthielt.

Barbara Grüttner

Erdöl. *Zur potentiometrischen Bestimmung der Acidität von Erdöl* lösen S. R. Sergienko, N. A. Izmajlov, L. L. Spivak und P. N. Galič[2] 0,1 g der zu unter-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 52—56 (1956).

[2] Ž. anal. Chim. **10**, 315—322 (1955) [Russisch]. Teer-Inst., Akad. Wiss. UdSSR und Staatl. Univ. Charkov.

suchenden Substanz in 10—15 ml Alkohol-Benzolmischung (schwerlöslicher Teer wird zuerst in Benzol aufgelöst und dann der Alkohol zugefügt), das Glas wird mit einem Schliffstopfen verschlossen, durch den eine Indicatorelektrode, der Heber der Kalomelelektrode, eine Bürette und ein Rührer durchgehen. Man titriert wie üblich. MARTHA WILDAU

Die emissionsspektroskopische Analyse anorganischer Bestandteile in Motorenölen behandeln H. LUTHER und G. BERGMANN[1] in einer Arbeit über die *spektrochemische Untersuchung des Betriebsverhaltens von Mineralölen*. Nach einer Übersicht über die Arbeiten anderer — vorwiegend amerikanischer — Autoren zu diesem Thema beschreiben die Verff. ihr eigenes Anregungsverfahren, bei dem sie, ähnlich wie I. P. PAGLIASSOTTI und F. W. PORSCHE[2] eine rotierende Graphitscheibenelektrode verwenden, die fortlaufend frisch mit Öl benetzt wird, und so bei einer Drehzahl von 4—5 U/min ständig neues Analysenmaterial in die Analysenstrecke bringt. Zur Anregung dient ein FEUSSNERscher Funkenerzeuger mit Zusatzkapazität und einer Selbstinduktion von 0,8 mH; bei größeren Metallgehalten kann die Selbstinduktion bis auf die Restinduktivität des FF verkleinert werden. Für die Aufnahmen wurde ein Hilger-Quarzspektrograph (Öffnung 1 : 12) mit der üblichen Zwischenabbildung verwendet. Zur Herstellung von Standardproben dienten Metallnaphthenate oder -palmitate. Als Bezugselement ergab Cadmium die günstigsten Werte. Die sehr sorgfältige Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung von Cd, Cu, Zn, Ca, Al, Pb, Cr, Fe und P. J. VAN CALKER

Bei der Bestimmung von Metallspuren in Ölen erhält man höhere Werte, wenn man die Proben naß mineralisiert, als wenn man sie trocken verascht. Ob aber beim nassen Aufschluß keine Metallverluste auftreten, war noch nicht erwiesen. J. T. HORECZY, B. N. HILL, A. E. WALTERS, H. G. SCHUTZE und W. H. BONNER[3] stellten daher eine Reihe von Porphyrin-Metallverbindungen her, wie sie in Erdölen vorkommen können, lösten genaue Einwaagen davon in hochgereinigtem Öl, verbrannten dieses naß und trocken und bestimmten in den Rückständen die Metalle *Nickel, Vanadium, Eisen und Kupfer*. Während bei den naß veraschten Proben tatsächlich die hinzugefügten Metallmengen wiedergefunden wurden, gingen bei der trockenen Verbrennung erhebliche Anteile, von Ni und Cu sogar bis etwa die Hälfte, verloren, und zwar bei höherem Metallgehalt mehr als bei geringem. — Bei der folgenden Naßveraschungsmethode erfaßt man alle Metalle quantitativ. Zu je 1 g Öl (möglichst nicht über 100 g auf einmal anwenden) fügt man 1 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt auf einer Heizplatte schnell zum Sieden bzw. bis zum Einsetzen der Oxydations- und Crackreaktion, wobei man ständig rührt und die nach anfänglichem Entweichen von Schwefeloxyden auftretenden brennbaren Dämpfe anzündet. Den schließlich entstehenden trockenen Koks verbrennt man in einem Muffelofen bei 500—550° C in einem langsamen Luft- oder Sauerstoffstrom. Die kohlefreie Asche löst man in 20 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, dampft auf 3—4 ml ein, filtriert und füllt auf ein passendes Volumen auf. — Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurden Ni mit Dimethylgloxim, Fe mit Thiocyanat, V mit Phosphorwolframsäure und Cu polarographisch bestimmt. F. NEUMANN

---

[1] Erdöl u. Kohle 8, 298—304 (1955). Inst. f. Spektrochemie u. angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 198, 1820 (1951); vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 361 (1952/53).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1899—1903 (1955). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

Eine quantitative Bestimmungsmethode für Vanadium in Ölen hat J. A. Kanehann[1] in enger Anlehnung an ein Verfahren von J. W. Anderson und H. K. Hughes[2] ausgearbeitet. Allerdings bestimmt der Verf. die Linienintensitäten nicht durch eine Schwärzungsmessung mit einem Photometer, sondern setzt vor den Eintrittsspalt des großen Littrow-Spektrographen (Bausch & Lomb) einen logarithmischen Sektor (5000 U/min), so daß die Linienlänge direkt als Maß für die Intensität genommen werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* 50 g Probenmaterial werden vorsichtig abgebrannt und die Asche anschließend bei etwa 550° C in einem Muffelofen geglüht. 10 mg Asche werden im Verhältnis 1:9 mit einer Puffersubstanz vermischt, die aus TiO_2, SiO_2 und Graphit im Verhältnis 1:99:200 besteht. Titan dient bei der Analyse als Bezugselement. Die Substanz wird in einem elektrisch gezündeten Gleichstrombogen von 7,5 A Stromstärke kathodisch verdampft. Der Elektrodenabstand beträgt 5 mm. Die Spaltbreite des Spektrographen wird mit 20 μ und die Spalthöhe mit 13 mm angegeben. Als Analysenlinie wird die Vanadiumlinie 2977,5 Å herangezogen. Die Titanlinie 2956,1 Å dient als Referenzlinie. Die Linienlängen werden auf 0,05 mm genau ausgemessen und die Längendifferenz der beiden Linien dient als Meßgröße. In der Arbeit ist eine Eichgerade (Längendifferenz gegen Logarithmus der Konzentration) für den Bereich von 1—50% Vanadium abgedruckt. Als Standardabweichung wird $\sim 17\%$ relativ vom Gehalt angegeben. Der Vorteil der Auswertemethode liegt in der größeren Schnelligkeit. Eine Analyse einschließlich Veraschung dauert 1 Std.

E. N. Davis und B. C. Hoeck[3] beschreiben eine *röntgenspektrometrische Methode zur quantitativen Spurenbestimmung von Vanadium, Nickel und Eisen in Ölen.* Zur Bestimmung werden die Kα-Linien der Elemente (V = 2,502 Å; Ni = 1,659 Å; Fe = 1,937 Å) herangezogen. Wegen der starken Absorption der Vanadiumlinie in Luft wird in Helium gearbeitet. Da zur direkten Analyse die Empfindlichkeit der verwendeten Apparatur (Röntgenspektrometer der North American Philips Co. mit Wolframröhre, 50 kV, 45 Milliamp. und Lithiumfluoridkristall) nicht ausreichte, wurden die Proben vorher verascht (die Elementekonzentration soll in der Aschelösung mindestens je 0,5 μg/ml betragen). Als geeignetste Veraschungsmethode erwies sich das Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis keine Dämpfe mehr entweichen und darauf folgendes Glühen bei 500° C im Muffelofen. Nach dem Abkühlen wird die Asche in etwas Salpetersäure und dest. Wasser gelöst, von der endgültigen Lösung werden 0,5 ml auf ein präpariertes Deckglas aufgetropft und durch Ultrarotstrahlung eingedampft. Um die durch Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der Probe verursachten Fehler auszuschalten ist es zweckmäßig, die Proben während der Messung mit einer Geschwindigkeit von 30 U/min rotieren zu lassen. Eisen und Nickel beeinträchtigen sich bei ihren Bestimmungen gegenseitig. Solange die Eisenkonzentration nicht 10mal höher ist als die Nickelkonzentration, kann diesem Einfluß durch Eichkurvenscharen für Nickel und Eisen mit verschiedenen Eisen- und Nickelgehalten als Parameter Rechnung getragen werden. Bei höheren Eisengehalten wird das Eisen vor der Nickelbestimmung als Thiocyanatkomplex extrahiert. Die Messungen wurden so durchgeführt, daß die Zeit für eine jeweils bestimmte Anzahl von Zählrohrauslösungen gemessen wurde. Als Eichkurven sind Counts/sec gegen μg Metall aufgetragen. (Zur Messung gelangte Metallmengen: V: 0—15 μg; Ni: 0—15 μg mit Parameter 0, 5, 25, 50 μg Fe; Fe: 0—50 μg mit Parameter 0, 1, 2,5, 5, 10 μg Ni). Die Übereinstimmung zwischen polarographisch und röntgenspektrometrisch gefundenen Werten ist zufriedenstellend. F. Rosendahl

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1873—1874 (1955). Socony Mobil Labs., Brooklyn 22, N.Y.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1358 (1951); vgl. diese Z. **137**, 360 (1952/53).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1880—1884 (1955). Sinclair Res. Lab. Inc., Harvey, Ill.

J. E. McEvoy, T. H. Milliken und A. L. Juliard[1] führen die *spektrographische Bestimmung kleiner Nickel- und Vanadiumgehalte in Erdölprodukten* in der Größenordnung von 0,1 - 1000 ppm nach vorangehender katalytischer Zersetzung bzw. Veraschung der Ölproben an einer Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Kontaktmasse durch. Diese Kontaktmasse (87% SiO_2, 13% Al_2O_3, innere Oberfläche 200 m^2 g, nickel- und vanadiumfrei) dient zugleich als Sammler für die Aschenbestandteile und bei der nachfolgenden spektrochemischen Analyse als spektrographischer Puffer. Die Veraschung dauert nur 3 Std, eine Bestimmung erfordert bei einem Gehalt von 10 ppm Ni oder V 2 - 5 g Substanz. — *Arbeitsweise.* 2—30 g der Proben werden in einem Porzellantiegel mit 2 g Katalysator und 1/10 ihres Volumens an konz. Salpetersäure vermischt und im Luftbad erhitzt, bis keine Dämpfe mehr auftreten. Dann wird unter langsamer Temperatursteigerung (höchstens bis 1/4 des Volumens) konz. Salpetersäure in Anteilen von 1 ml bis zur völligen Veraschung der Probe zugesetzt. Bei kleinen Metallgehalten (< 1 ppm) gibt man etwa 30 - 100 ml Ölprobe tropfenweise (2 Tr./sec) zu den 2 g der auf etwa 250° C erhitzten und mit konz. Salpetersäure befeuchteten Kontaktmasse. Abschließend wird die Masse 2 Std bei 600° C geglüht, in einer Achatschale gemörsert, rasch und gründlich mit der doppelten Menge einer Chrom(III)-oxyd-Graphitmischung (5:1) vermengt und bei einem Druck von 3000 p.s.i. (~ 210 kg/cm²) zu Tabletten gepreßt, die unter geeigneten Bedingungen abgefunkt werden. Bei der Auswertung wird Chrom als innerer Standard benutzt und zwar dient die Linie Cr 3445,6 Å sowohl bei stromstarken wie bei stromschwachen Entladungen als Referenzlinie für die Ni-Bestimmung (Ni 3414,8 Å, 3446,3 Å und 3472,6 Å). Vanadium wird bei stromstarken Entladungen (V 3184,0 Å) auf die Linie Cr 3445,6 Å, bei stromschwachen Entladungen (V 3183,4 Å, 3184,0 Å und 3185,4 Å) auf die Linie Cr 2967,6 Å bezogen. Die Eichproben werden durch Auftropfen von Standardlösungen auf die Kontaktmasse und anschließendes Trocknen bereitet. Die Verff. benutzen für die Analyse einen 1,5 m-ARL Gitterspektrographen und ein ARL-Multisource-Anregungsgerät. Die Reproduzierbarkeit bei Doppelanalysen ist besser als ± 5%, die Abweichungen gegenüber photometrischen Bestimmungen betragen bis zu ± 15%. H. Specker

Für die Bestimmung sehr kleiner Stickstoffgehalte in Erdöl (Petroleum) gibt E. D. Noble[2] eine verbesserte Ausführung des Kjeldahl-Aufschlusses an. Alle erforderlichen Reagentien müssen sehr sorgfältig gereinigt sein, um möglichst niedrige Blindwerte zu erhalten. Das entstandene Ammoniak wird colorimetrisch auf Grund der mit Phenol und Natriumhypochlorit gebildeten Blaufärbung bestimmt. In eingehenden Versuchen werden die optimalen Bedingungen für die Durchführung dieser Reaktion festgestellt. — *Arbeitsweise.* In einem 300 ml-Kjeldahl-Kolben werden 10 g umkristallisiertes Kaliumsulfat, 1 g wasserfreies Kupfersulfat und 0,7 g Quecksilberoxyd eingewogen. (An Stelle von Kupfersulfat und Quecksilberoxyd kann 1 g dreifach destilliertes Quecksilber als Katalysator genommen werden.) 50 ml destillierte Schwefelsäure, einige Siedeperlen und 5 g der zu analysierenden Probe werden hinzugefügt. Ist die erwartete Stickstoffmenge größer als 50 ppm, wird die Einwaage entsprechend kleiner gewählt. Durch kräftiges Schütteln mischt man die Probe mit der Säure. Es folgt der Aufschluß. (Hat die Probe einen Siedepunkt unter 100° C, wird erst unter häufigem Schütteln 1 Std auf einer Dampfplatte aufgeschlossen.) Die Flamme wird zunächst klein gehalten. Übermäßiges Schäumen vermeidet man durch vorsichtiges Erhitzen und zeitweiliges Schütteln. Sobald die Schwefel-

[1] Analyt. Chemistry 27, 1869—1872 (1955). Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 27, 1413—1416 (1955). California Research Corp., Richmond, Calif. (USA).

säure klar geworden ist, wird durch stärkeres Erhitzen das Volumen auf etwa 25 ml eingeengt. Bei kleinerer Flamme wird weitere 3 Std erhitzt, um vollständige Reduktion des Stickstoffes zu erreichen. Nach Abkühlen wird der Kolbeninhalt langsam mit 175 ml Wasser verdünnt und erneut gekühlt. 55 ml 50%ige NaOH-Lösung, aus der ausgefallenes Carbonat über Glaswolle abfiltriert wurde, werden vorsichtig hinzugefügt. Ein wenig metallisches Zink wird hinzugegeben. In eine Vorlage (20 ml Wasser werden mit 2 Tropfen 0,5n H_2SO_4-Lösung versetzt) wird in üblicher Weise das Ammoniak abdestilliert, bis kräftiges Stoßen auftritt. Die Destillationsapparatur muß vorher durch strömenden Wasserdampf gereinigt werden. Für die Blindwertbestimmung werden an Stelle der Analysensubstanz 5 g reiner Kohlenwasserstoff (Isooctan) verwendet. Zur photometrischen Bestimmung werden die Kjeldahl-Destillate auf ein Volumen von 20 ml eingedampft und in 50 ml-Schüttelzylinder aus Borsilicatglas übergeführt. Man verdünnt auf ein Ausgangsvolumen von 40 ml, setzt 5 ml 8%ige Phenollösung und 5 ml 5,25%ige NaOCl-Lösung zu, mischt nach jedem Zusatz gut und taucht die Schüttelzylinder 7 min lang in siedendes Wasser. Hierauf wird unter fließendem Wasser schnell abgekühlt und die Farbintensität bei 610 mμ gemessen. Die Färbung bleibt einige Stunden konstant. Zum Aufstellen der Eichkurven (die Gerade sind), dienen NH_4Cl-Lösungen, die 0,01 mg Stickstoff je Milliliter enthalten. 1 ppm Stickstoff kann in der Einwaage von 5 g erfaßt werden.

Die Bestimmung sehr kleiner Furfurolgehalte in raffinierten Schmierölen kann nach O. I. Milner und D. Liederman[1] durch Messung der Farbintensität der mit Anilin in Benzol-Eisessig entstehenden Schiffschen Base erfolgen. Die rote Farbe ist unbeständig; sie beginnt unmittelbar nach Erreichen des Farbmaximums zu verblassen. Das Maximum der Farbintensität ist aber dem Furfurolgehalt proportional. Man beginnt daher sofort nach Zugabe der Reagentien zu messen und beobachtet ständig weiter, bis der Galvanometerausschlag im Colorimeter seinen maximalen Ausschlag zeigt. Die Messungen sind in planparallelen Küvetten auszuführen, da in zylindrischen Küvetten störende optische Effekte auftreten. Furfurolgehalte von 1 ppm (0,0001%) können in farblosen und auch in dunkelgefärbten Ölen noch genau bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Mit einer Furfurollösung bekannten Gehaltes wird eine Eichkurve aufgestellt. Das Furfurol wird dazu frisch destilliert, in Benzol gelöst und im Dunkeln aufbewahrt. Entsprechende Volumina davon werden in trockenen 50 ml-Meßkolben mit etwa 20 ml Benzol verdünnt, 25 ml Anilinacetatlösung (100 ml Anilin werden mit Eisessig auf 1 l verdünnt) werden hinzugefügt, mit Benzol wird aufgefüllt und innerhalb 1 min wird die Lösung in die Küvette gefüllt. Die Messung erfolgt wie oben angegeben. Ein Absorptionskoeffizent K, ausgedrückt als Milligramm Furfurol je Skalenteil, wird für jede Furfurollösung bekannten Gehaltes errechnet. Eine Lösung aus 25 ml Anilinacetat, mit Benzol auf 50 ml aufgefüllt, dient als Vergleichslösung. Mit farblosen Ölproben verfährt man wie beim Aufstellen der Eichkurve. Bei gefärbten Ölen wird die gewogene Probe in Benzol gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Gleiche Teile davon werden in 50 ml-Meßkolben übergeführt. Ein Teil wird mit Benzol aufgefüllt und die Extinktion *(A)* bestimmt. Der zweite Teil wird mit etwa 20 ml Benzol verdünnt, mit 25 ml Anilinacetat versetzt, aufgefüllt und colorimetriert (B). 25 ml Anilinacetat werden mit Benzol auf 50 ml aufgefüllt, die Extinktion *C* wird gemessen. Die berichtigte Ablesung R_c erhält man nach der Gleichung: $R_c = B - (C + A)$. Da Anilinacetat beim Stehen dunkler wird, muß der Absorptionskoeffizient *K* stets neu bestimmt werden.

K. Machner

[1] Analyt Chemistry 27, 1822—1823 (1955). Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J. (USA).

Die Bestimmung von N-Phenyl-1-naphthylamin in Schmierölen, denen es als Antioxydans zugesetzt wird, gelingt nach W. S. LEVINE und W. A. MARSHALL[1] auf Grund der Reaktion mit diazotiertem p-Nitroanilin[2]. Die entstehende, sehr beständige blauviolette Färbung wird bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (555 mμ) gemessen. Im Konzentrationsbereich 0—0,15% ist das BEERsche Gesetz erfüllt. Bei größeren Gehalten wird die Einwaage herabgesetzt. Eine Einzelbestimmung ist in 18—20 min ausführbar, die Genauigkeit beträgt $\pm$ 10%. — *Reagens.* Man mischt 15 min vor Gebrauch 5 ml p-Nitroanilinlösung [1 g + 50 ml Salzsäure (1 : 1) in 100 ml] mit 1 ml 2,5%iger Natriumnitritlösung. — *Qualitativer Nachweis.* Man versetzt 2—3 Tr. Öl im Porzellantiegel mit 10 ml Aceton, rührt 30 sec um und fügt 1 Tr. Reagens zu. Eine schnell an Intensität zunehmende Blaupurpurfarbe zeigt N-Phenyl-1-naphthylamin an. — *Quantitative Bestimmung.* Man schüttelt 100 mg Probe im 50 ml-Meßkolben mit 30 ml Aceton, fügt (auch wenn keine klare Lösung entstanden ist) 0,2 ml Reagens zu, schüttelt 30 sec und ergänzt mit Aceton zur Marke. Frühestens nach 10 min mißt man bei 555 mμ. Um die Farbe der Probe zu korrigieren, stellt man einen Blindwert mit einem Öl von der gleichen Type (frei von N-Phenyl-1-naphthylamin) her. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Lösungen von N-Phenyl-1-naphthylamin in Aceton, die 10 μg/ml enthalten. H. FREYTAG

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Benzpyren in amerikanischem Schieferöl wird rohes Schieferöl nach H. J. CAHNMANN[3] unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Die Fraktion 400—510° C (extrapoliert) enthält alles Benzpyren und wird einer 3stufigen Chromatographie in Cyclohexan unterworfen. Die chromatographischen Trennungen werden visuell in UV- und Tageslicht und durch n_D-Bestimmungen überwacht. In der letzten Stufe ist eine Kontrolle der Fraktionierung durch Absorptions- und (oder) Fluorescenzspektren notwendig. Zur quantitativen Auswertung dient die Messung der Extinktion bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von 403 mμ. Das Fluorescenzspektrum dient zum qualitativen Nachweis in den einzelnen Fraktionen; einer quantitativen Bestimmung kann es nur in reinen Lösungen dienen. Nach der Destillation und den 3 chromatographischen Trennungen lagen von 840 g des Ausgangsmaterials nur noch 2,1 g = 0,25% vor, wobei Benzpyren von 0,003—0,004% auf 1,4% angereichert worden war. Der Benzpyrengehalt des amerikanischen Schieferöles wurde zu $3{,}6 \pm 0{,}7 \cdot 10^{-3}$% durch Absorptions- und zu $3{,}3 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-3}$% durch Fluorescenzspektrophotometrie gefunden. R. HELMERS

Heizöl in Hafen- und Küstengewässern ist nach den üblichen Methoden (Bestimmung der Viscosität, des Flammpunktes usw.) schwierig zu identifizieren, da sich gewisse Bestandteile aus dem Ölfilm leicht verflüchtigen. J. K. JOHANNESSON[4] empfiehlt eine andere erfolgreiche Methode, die in der Ermittlung von *Nickel* und *Vanadium* besteht, welche Elemente in charakteristischer Menge in der Asche der Öle vorkommen. Die Elemente werden aus den Ölen durch Seewasser nicht herausgelöst. Der Gehalt des Meerwassers an Ni und V ist unvergleichlich geringer als der der Öle. Je nach Emulsionsgrad unterwirft man 3—5 g der dem Wasser entnommenen Ölproben einer DEAN-STARKE-Destillation und verascht in der Platinschale, wobei man zur Erleicherung der Entfernung des Wassers Äthanol zufügt und die Brennerflamme auf die Flüssigkeitsoberfläche richtet. Die Bestimmung von Vanadium und

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1019—1022 (1955). Socony-Vaccuum Oil Co., Inc., Brooklyn 22, N. Y. (USA).

[2] Vgl. BURCHFIELD, H. P., and J. N. JUDY, Analyt. Chemistry **19**, 786 (1947).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1235—1240 (1955). Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md.

[4] Analyst **80**, 840—841 (1955). City Council Lab., Wellington (Neu-Seeland).

Nickel kann dann z. B. nach F. M. Wrightson[1] erfolgen. An Hand der in 100 g Öl gefundenen Milligramme Vanadinpentoxyd und Nickeloxyd bzw. dem Verhältnis von V_2O_5 : NiO ist Identifizierung des Öls durch Vergleich mit Ölen verschiedener Herkunft möglich. H. Freytag

Die Verwendung von Komplexon zur Extraktion von Böden in der Bodenanalyse hat P. J. Viro[2] studiert. Der Verf. findet, daß mittels 0,05 m Komplexonlösung bei p_H 9 Kupfer und Zink mit sehr guter Ausbeute wiedergefunden werden und daß die Werte für Calcium und Phosphat sehr gut mit den nach üblichen Methoden erhaltenen Zahlen übereinstimmen. Für Molybdän sind die Ergebnisse weniger befriedigend, Strontium wird aus lufttrockenen Böden mit Komplexonlösung vollständig extrahiert, mit der üblichen Ammoniumacetatlösung dagegen nur zu 40%. Im ganzen ist die Komplexonlösung zur Bestimmung der austauschbaren Nährstoffe in sauren Böden zu empfehlen. Bei kalkhaltigen Böden können Fehler durch Auflösung unlöslicher Carbonate entstehen. K. Brodersen

Zur raschen colorimetrischen Bestimmung von Kupfer in Böden benutzen S. N. Edson und L. E. Watson[3] eine trockene Mischung von 1 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat und 99 g Natriumchlorid (p. a.) die in einer dunklen Flasche aufbewahrt wird. Man behandelt eine gewogene Menge der Bodenprobe mit einem bekannten Volumen Extraktionslösung (5 g Natriumhydroxyd und 11 g Eisessig zu 1 Liter mit Wasser gelöst), filtriert und bringt 5 ml des Filtrats in ein Reagensglas. Hierzu fügt man 0,3 ml Pufferlösung (67,9 g NH_4Cl in 300 ml dest. Wasser gelöst, werden mit 570 ml konz. Ammoniaklösung versetzt; man verdünnt auf 1 l) und 0,05 g der trockenen Reagensmischung und schüttelt, bis alles gelöst ist. Man wartet 1 min bis die goldbraune Farbe sich entwickelt hat und vergleicht mit entsprechend hergestellten Lösungen, die bekannte Mengen Kupfer enthalten, oder man mißt die Farbdichte in einem Photometer mit einem blauen (410 mμ) Filter. Für die Blindwertbestimmung versetzt man 5 ml der reinen Extraktionslösung mit 0,3 ml Pufferlösung und 0,05 g Reagens. Man stellt eine Eichkurve für den Bereich von 0,2—6,0 μg Cu/ml auf. Die Färbung bleibt während der Messung stabil, ihre Intensität ändert sich etwas bei Einwirkung von hellem Tageslicht. Störungen durch Eisen und Calcium werden durch die Verwendung einer Pufferlösung, die einen p_H-Wert von 9 einstellt, ausgeschaltet. Ni, Co und Bi sind im allgemeinen in Bodenextrakten nur in sehr geringen Mengen vorhanden und stören daher nicht. Durch Verwendung eines blauen Filters wird die schwache Färbung, die Mangan in alkalischer Lösung hervorruft, unschädlich gemacht. Barbara Grüttner

Zur Bestimmung pflanzenaufnehmbarer Phosphorsäure im Boden vergleichen G. Semb und G. Uhlen[4] die „Lactatmethode" nach H. Egner, G. Köhler und F. Nydahl[5] und die „Natriumhydrogencarbonatmethode" nach R. S. Olsen, C. V. Cole, F. S. Watanabe und L. A. Dean[6]. In sauren Böden ($p_H < 5{,}5$) ergibt die „Natriumhydrogencarbonatmethode" im Mittel höhere Werte als die „Lactatmethode". Bei p_H 6 und höher ist das Umgekehrte der Fall. Die Correlation zwischen Ertrag an Ernteprodukten und analytischen Werten ist bei beiden Methoden im sauren Bereich besser als bei p_H über 6. W. Grütz

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1543 (1949); vgl. diese Z. **132**, 157 (1951).

[2] Soil Sci. **79**, 459—465 (1955). Forest Res. Inst., Helsinki (Finnland).

[3] Chemist-Analyst. **44**, 94—95 (1955). Univ. of Florida, Gainesville, Flor. (USA).

[4] Acta Agric. scand. (Stockholm) **5**, 387—389 (1955). Agricult. College of Norway., Inst. of Soil Science.

[5] Lantbrukshögskolans Ann. **6**, 253 (1938); vgl. auch diese Z. **107**, 444 (1936); **130**, 99 (1949/50).

[6] U. S. Dept. of Agriculture, Circ. No. 939.

Die Bestimmung von Gesamtphosphor in Futter- und Düngemitteln führen G. F. Rickey und A. W. Avens[1] photometrisch durch. Nach Aufschluß der Probe in einem Gemisch aus Salpetersäure und Perchlorsäure fügt man der Lösung Vanadomolybdat hinzu und colorimetriert die entstehende Farbverbindung. — *Arbeitsweise.* In einen 200 ml-Meßkolben werden zu einer angemessenen Einwaage (liegt der erwartete P_2O_5-Gehalt zwischen 0—5, 5—11 bzw. 11—55%, soll die Einwaage 1,0, 0,5 bzw. 0,25 g betragen) 20 ml konz. Salpetersäure gegeben (für Proben mit hohem Gehalt an organischer Substanz nimmt man 30 ml). Man dampft auf ein Volumen von 5—10 ml ein, kühlt ab, gibt 10 ml 70—72%ige Perchlorsäure hinzu und kocht vorsichtig weiter, bis die Lösung nahezu farblos ist und sich dichte, weiße Nebel zeigen. Man kühlt etwa 10 min ab, fügt 50 ml Wasser hinzu und kocht zur Vertreibung der nitrosen Gase erneut 10 min. Nach Abkühlen wird die Lösung zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter (Whatman Nr. 12) filtriert. Ein aliquoter Teil (5 ml) wird in einem 100 ml-Meßkolben auf 50 ml verdünnt (bei Proben, die über 20% P_2O_5 enthalten, nimmt man 2 ml). Man fügt 25 ml Vanadomolybdatlösung hinzu. (40 g Ammoniummolybdat und 1 g Ammoniumvanadat werden getrennt in 400 bzw. 300 ml Wasser gelöst. Zur Vanadatlösung gibt man 200 ml konz. Salpetersäure. Nach Abkühlen gießt man die Molybdatlösung in die Vanadatlösung und verdünnt auf 1000 ml.) Es wird zur Marke aufgefüllt. Nach 15 min mißt man die Durchlässigkeit der so erhaltenen Lösung bei 400 mμ. Blindlösung ist ein Gemisch aus 75 ml Wasser und 25 ml Vanadomolybdatreagens. Zum Aufstellen der Eichkurve dient eine Lösung, die im Liter 0,1917 g Kaliumdihydrogenphosphat (entsprechend 0,1 g P_2O_5) enthält. Da Temperaturschwankungen die Farbintensität von Phosphorvanadomolybdatlösung stark beeinflussen, muß die Eichkurve für jede Analysenreihe neu aufgestellt werden. Vergleichsbestimmungen nach der offiziellen A.O.A.C.-Methode ergaben für Routineanalysen hinreichende Übereinstimmung der Resultate. K. Machner

Über die Bestimmung von wasserlöslichem Phosphor in Düngemitteln berichten W. M. Hoffman, B. M. Olive und W. L. Hill[2]. Verschiedene Superphosphate und Mischdünger wurden nach zwei Verfahren untersucht und die erhaltenen Ergebnisse auf ihre Übereinstimmung und Genauigkeit verglichen. Wie bereits in früheren Arbeiten[3] wurde geprüft, welchen Einfluß die Art der Filtration und die Art des verwendeten Filterpapiers sowie die Filtrationsdauer auf die erhaltenen Werte haben. Von sämtlichen Proben wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Auf einem 9 cm-Filter (Whatman Nr. 2), das in einen konischen Trichter eingelegt ist, wird 1 g der gemahlenen und gut getrockneten Probe mit 25—30° C warmem Wasser bis auf ein Volumen von 240 ml ausgewaschen. Man extrahiert mit kleineren Portionen (das Filter wird jeweils zu $^2/_3$ gefüllt) und läßt das Lösungsmittel stets vollständig ablaufen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und auf ein Volumen von 250 ml verdünnt. In einem aliquoten Teil wird das Phosphat mit Ammoniummolydatreagens kalt gefällt und anschließend maßanalytisch bestimmt. Beim zweiten Verfahren werden 2 g der gemahlenen und getrockneten Probe in einem 200 ml-Meßkolben mit 150 ml Wasser von 25—30° C auf einer Schüttelmaschine 30 min lang geschüttelt. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert die Lösung durch ein Sch. & Sch-Nr. 560 HF-Filter. Die ersten 25—30 ml des Filtrats werden verworfen. In einem aliquoten Teil wird der Phosphorgehalt wie oben angegeben ermittelt. Beim Vergleich der Analysenergebnisse kann man

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 898—903 (1955). State Agricult. Experiment Station, Cornell Univ. Geneva, N. Y. (USA).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 888—897 (1955). Dptm. Agric., Beltsville, Md.

[3] Adams, I. R., and W. H. Ross: J. Assoc. off. agric. Chemists **21**, 268 (1938).

feststellen, daß nach der zweiten Methode meist niedrigere Werte erhalten werden als nach dem Waschverfahren. Dabei überschreiten die Unterschiede fast immer die zulässigen Fehlergrenzen. Innerhalb der beiden Verfahren läßt sich für die verschiedenen Düngemittel bei Doppelbestimmungen eine Genauigkeit von einigen Hundertstel Prozenten P_2O_5 erreichen. Wird die Filtrationsdauer durch Anwenden von Unterdruck oder den Gebrauch von schnellaufenden Papierfiltern verkürzt, so ergeben sich wesentlich niedrigere P_2O_5-Gehalte. Daraus kann gefolgert werden, daß auf dem Filter außer dem Lösungsvorgang auch noch chemische Veränderungen eintreten, die um so größer sind, je länger das Lösungsmittel auf die Probe einwirken kann. Es kommt zu unvollendeten Reaktionen zwischen den einzelnen Bestandteilen des Düngemittelgemisches und zu hydrolytischer Zersetzung von Verbindungen (z. B. Monocalciumphosphat) in Abwesenheit von freier Säure. K. Machner

Die Bestimmung des Wassergehaltes von heller rauchender Salpetersäure unter Verwendung von Karl-Fischer-Reagens. Bei der direkten Titration der mit Pyridin-Dimethylformaldehyd neutralisierten Säure mit Karl-Fischer-Reagens erzielen M. L. Moberg, W. P. Knight und H. M. Kindsvater[1] eine Genauigkeit von 1%. Gehalte an Stickstoffdioxyd von weniger als 1,5% stören nicht, auch bei Gehalten bis zu 3,0% NO_2 scheint die Methode noch anwendbar zu sein. Die normalerweise in Salpetersäure anwesenden Salze sind unschädlich. Bei Gegenwart von etwa 4% Metallsalzen (Ni-, Cr-, Fe-, Al-Nitraten) beträgt die Genauigkeit noch etwa 5%. — *Verfahren.* 1—2 g der zu prüfenden rauchenden Salpetersäure werden mit 10 ml Pyridin-Dimethylformaldehyd (2 : 1) neutralisiert, um eine Reaktion der Säure mit dem Fischer-Reagens zu vermeiden. Dann fügt man Karl-Fischer-Reagens in geringem Überschuß hinzu und titriert den unverbrauchten Rest nach der Dead stop-Methode mit Methanol-Wasserlösung zurück. Blindwerte der Reagentien werden parallel bestimmt. Zur Bereitung des Karl-Fischer-Reagenses werden 538 ml Pyridin, 169,4 g Jod, 1334 ml Methanol und 90 ml (128 g) SO_2, alles völlig wasserfrei, verwendet. Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Schwefel im Sprit verbrennen R. J. Peltonen, P. Neuenschwander und H. Suomalainen[2] eine größere Substanzmenge (20—25 g) in einer Lampenanordnung ähnlich der ASTM-Apparatur für Erdöl[3], absorbieren aus den Verbrennungsprodukten SO_2 und SO_3 in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung, fällen SO_4^{2-} mit Benzidin und ermitteln das Benzidin im Niederschlag spektrophotometrisch nach L. Andersen[4]. Wegen Einzelheiten der Apparatur und ihrer Bedienung muß auf das Original verwiesen werden. — Die zur Verbrennung des Sprits benötigte Luft wird durch Erhitzen auf 500—600° C und Durchleiten durch Natronkalk und Natronlauge gereinigt. Mittels eines Baumwolldochtes wird der Sprit aus einem Vorratsgefäß (Erlenmeyer-Kolben) angesaugt und unter Abschluß gegen die äußere Atmosphäre verbrannt. Die Verbrennung von 20—25 g Sprit dauert 5—6 Std. Die Absorptionsvorlage mit Glasfrittplatte enthält 50 ml etwa 12%iges Ammoniak und 10 ml Perhydrol. Nach Beendigung der Verbrennung spült man die Absorptionslösung aus der Vorlage heraus, kocht zur Zerstörung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd mindestens 15 min und dampft zur Trockne. Den Eindampfrückstand löst man in 30 ml 50 gew-%igem Alkohol, säuert mit 2 ml

[1] Analyt. Chemistry 28, 412—413 (1956). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 245—253 (1955). Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland).

[3] Amer. Soc. Testing Materials, Standards on Petroleum Products and Lubricants, Seite 151—157 (1950).

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 689 (1953); vgl. diese Z. **142**, 390 (1954).

0,2 n Essigsäure an, erwärmt auf 50—60° C und versetzt mit 5 ml Benzidinhydrochloridlösung (6,7 g Benzidin in Mischung von 20 ml 6 n Salzsäure + 750 ml Wasser lösen, über Nacht stehenlassen, auf 1 Liter verdünnen und filtrieren). Nach dem Abkühlen filtriert man das ausgeschiedene Benzidinsulfat ab, wäscht es zuerst mit 50%igem, dann mit 94%igem Alkohol, löst es mit heißer verdünnter Salzsäure, verdünnt je nach Niederschlagsmenge auf 25—1000 ml und mißt die Extinktion bei 250 mμ gegen eine Blindprobe, welche mit gleichen Reagensmengen (angefangen mit der ammoniakalischen Wasserstoffperoxydlösung) hergestellt wurde. Mit reinem Kaliumsulfat stellt man sich eine Eichkurve her. — Erfaßbar sind nach dieser Methode bei Verbrennung von 20 g Sprit Schwefelmengen von 0,015—6,0 mg in 100 ml Sprit. Bei Probebestimmungen mit 0,77 und 2,1 mg S betrug die Streuung 0,09 und der mittlere Fehler 0,04 mg S. F. Neumann

Über den Nachweis von Diacetyl im rohen Sulfitsprit berichten H. Suomalainen, A. Kirjonen und R. J. Peltonen[1]. Die Isolierung erfolgt durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 94%igem Äthanol. — *Arbeitsweise.* Zu 10 l Rohsprit gibt man 30 l einer filtrierten Dinitrophenylhydrazinlösung (2,5 g auf 1 l 2 n Salzsäure) und digeriert über 2 Std auf dem Wasserbad. Anschließend wird in einem dampfbeheizten Büchner-Trichter abfiltriert (Papier Sch. & Sch. Nr. 589), und, nachdem zweimal mit jeweils 30 ml 2 n Salzsäure und 2mal mit je 30 ml dest. Wasser ausgewaschen wurde, 1 Std bei 105° C getrocknet. Zur Reinigung wird der Rückstand mit 1 Liter Äthanol zum Sieden erhitzt und der Niederschlag 2mal mit je 30 ml siedendem Äthanol nachgewaschen. Zur Identifizierung wird noch 4mal mit 15, 10, 8 und 6 ml aus Nitrobenzol umkristalliert, im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet und die Zersetzungstemperatur im Schmelzpunktapparat nach Reichert bestimmt. Bei Diacetyl soll diese Temperatur 352° C betragen. Ebenso kann die Messung der Extinktion der mit alkalihaltigem Äthanol (0,03% NaOH in 94%igem Äthanol) erhaltenen violetten Lösung bei 550 mμ zur Identifizierung dienen. Bei Acetaldehyd wird, da hier die Löslichkeit des Dinitrophenylhydrazons in Äthanol größer ist, nur annähernd die Hälfte der zugesetzten Menge gefunden. Doris Heiligmann

Über die Bestimmung des Restbenzins in extrahierten Ölen und Extraktionsschroten berichten A. Purr und A. Hettich[2]. Die Verff. diskutieren zunächst eine Reihe der gebräuchlichsten Verfahren. Zur Bestimmung wird die modifizierte Methode nach H. Pardun[3] empfohlen, bei der die Benzinreste mit einem Gasstrom bei 180° C ausgetrieben und nach Reinigung mit Kaliumhydroxyd durch Adsorption an Aktivkohle gravimetrisch bestimmt werden. Als Fehlergrenze wird ± 1 mg angegeben. Während diese Methode ein einfaches Arbeiten gestattet, hat die folgende Methode den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit. Bei diesem Verfahren wird das Entfernen des Benzins durch eine Destillation mit Eisessig bzw. einer Eisessig-Wassermischung erreicht. Nach der Reinigung durch Schütteln mit einer definierten Luftmenge aus einer Lösung von Benzin in Eisessig oder Propionsäure wird das Benzin aus der Luft bestimmt durch Verbrennen im Kohlenwasserstoff-Spurenschreiber nach A. Perlick[4]. Die Bestimmung wird in Apparaturen vorgenommen, die ausführlich beschrieben werden. Sie ermöglichen sowohl eine Bestimmung des

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 338—341 (1955). Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland).

[2] Fette u. Seifen **57**, 782—789 (1955). Inst. Lebensm.-Technol. u. -Verpack., München.

[3] Seifensieder-Ztg. **73**, 101, 121, 141 (1947).

[4] Perlick, A.: Fa. Ges. f. Linde's Eismaschinen, München-Höllriegelskreuth.

Benzins in Öl als auch in Schrot. Die Empfindlichkeit der Methode soll 10 μg betragen. Vergleichende Versuche mit beiden Verfahren ergaben eine gute Übereinstimmung. Annähernd gleiche Werte wurden auch durch Kombination beider Verfahren erhalten. Hierbei wurde die an die Luft abgegebene Menge Benzin an Aktivkohle gebunden und gravimetrisch bestimmt. Die Erfassungsgrenze wird mit 1 mg angegeben. Einzelheiten der Verfahren mögen der Originalarbeit entnommen werden. DORIS HEILIGMANN

Die Anwendung der Spektroskopie auf die Probleme der Industrie der Öle und Fette wird von R. T. O'CONNOR[1, 2] in zwei größeren Übersichtsartikeln beschrieben. Die erste Abhandlung behandelt die *UV-Spektroskopie*. Der Verf. gibt nach einer allgemeinen Beschreibung der Grundlagen der Molekülspektren an Hand von 50 Literaturzitaten zahlreiche Beispiele für analytische Probleme dieses Industriezweiges, in denen die UV-Spektroskopie mit Vorteil angewandt werden kann. — So wird die sehr einfache Bestimmung von α-Eläostearinsäure in Tungöl als Beispiel für die quantitative Analyse einer einzelnen absorbierenden, mehrfach konjugierten Komponente ausführlich beschrieben, als Beispiel für die Mehrkomponentenanalyse wird die Analyse des Isomerengemisches an α- und β-Eläostearinsäure (cis-trans-trans bzw. trans-trans-trans 9,11,13-Octadecatriencarbonsäure) herangezogen. Die Bestimmung der nichtkonjugierten, mehrfach ungesättigten Säure gelingt leicht nach Isomerisation zu konjugierten Verbindungen durch Erhitzen in alkoholischer Kalilauge (besser noch im Gemisch mit Äthylenglykol). Allerdings werden hier Abweichungen für verschiedene cis-trans-Isomere und Störungen durch bereits anfänglich vorhandene konjugierte Säuren beobachtet. — Qualitative und quantitative Bestimmungen von Vitamin A und die Verfolgung des Verarbeitungsvorganges von Fetten, insbesondere auch das Studium der Autoxydantien und weitere Anwendungsgebiete der UV-Spektroskopie werden angegeben.

Die Anwendung der UR-Spektroskopie ist Gegenstand der zweiten Mitteilung. An Hand von 72 Zitaten gibt R. T. O'CONOR[2] nach einem kurzen Einblick in die Grundlagen der Rotationsschwingungsspektren zahlreiche Beispiele für die erfolgreiche Verwendung und Auswertung der UR-Spektren. Insbesondere wird die wichtige qualitative und quantitative Bestimmung der ungesättigten trans-Fettsäuren an Hand der charakteristischen Gruppenfrequenzen im 10 μ-Gebiet behandelt. Die Untersuchung der Autoxydation, der Trocknung und des Ranzigwerdens von Ölen und Fetten, u. a. von Milchfett, kann mit Erfolg in den Gebieten von 3 μ (OH-Gruppen, CH-Schwingungen an olefinischen Doppelbindungen), 6 μ (Carbonylgruppen) und 10 μ (C=C-Doppelbindungen) ausgeführt werden. Zahlreiche Untersuchungen sind zur Konstitutionsaufklärung von Glyceriden, Lipoiden usw. bekannt geworden, wie überhaupt die UR-Spektroskopie im Gebiet der Öle und Fette neben ihrer analytischen Anwendung wertvolle Hilfe bei der Strukturaufklärung und in der Verfolgung von Reaktionsmechanismen leisten kann. Wesentlich für eine rationelle und effektive Anwendung der UR-Spektroskopie in der Zukunft wird die Erweiterung der inzwischen begonnenen Spektrenkataloge sein, die mechanisch auswertbar sind. H. SPECKER

Über die Bestimmung des Schmelzpunktes, Erstarrungspunktes und über die Konsistenz von Fetten und Ölen berichtet H. M. SMITH[3]. Verf. erläutert zunächst

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 616—624 (1955). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 624—633 (1955).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 593—595 (1955). South. Cotton Oil Comp. Chicago, Ill. (USA).

die Vor- und Nachteile verschiedener Methoden. Zur *Bestimmung des Schmelzpunktes* wird das Verfahren nach WILEY[1] empfohlen. Hier wird eine Probe Fett von etwa 9 mm ⌀ und 3 mm Dicke nach dem Erstarren in einer Metallform mindestens 2 Std gekühlt und dann in einem Alkohol-Wasserbad langsam erwärmt unter Umrühren mit einem Rotationsthermometer. Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der das Fett vollkommen klarflüssig wird. Als durchschnittlicher Fehler wird 0,2° C angegeben. — Der *Erstarrungspunkt* wird bestimmt, indem die Probe zunächst bei 130° C getrocknet wird. Nach Abkühlen auf 60° C wird das Fett in eine Erstarrungsröhre gebracht, rasch abgekühlt (9° C/min). Anschließend stellt man in ein Wasserbad von 10° C und rührt durch, bis die Temperatur über 30 sec hin konstant bleibt. Als Erstarrungspunkt nimmt man den höchsten Temperaturpunkt. Eine Modifikation dieser Methode ist die Bestimmung der C-Zahl, bei der der Erstarrungspunkt mit Hilfe eines elektrischen Kontaktes bestimmt wird. — *Zur Messung der Konsistenz* wird die Anwendung von Apparaten empfohlen wie das Penetrometer oder das Mikropenetrometer, ferner ein Konsistometer nach P. CLARDY, W. D. POHLE und V. C. MEHLENBACHER[2]. DORIS HEILIGMANN

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Für die Mikrobestimmung der Halogene in pharmazeutischen Spezialitäten schlägt S. SIMON[3] vor, die organische Substanz mit Natriumperoxyd in der Bombe nach PARR oder WURZSCHMITT zu verbrennen. In der Aufschlußlösung können die Summe der Halogene sowie Cl (Br oder J) allein potentiometrisch ermittelt werden. Brom und Jod werden aber besser jodometrisch titriert. — Für die potentiometrische Bestimmung wird die Aufschlußlösung 5 min gekocht und dann mit 9 n Schwefelsäure angesäuert. Wenn Brom vorliegt, wird unter Eiskühlung neutralisiert, um die Bildung von Bromat zu verhindern. Bei Anwesenheit von Jod wird gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 500 mg Hydrazinsulfat das bei der Verbrennung gebildete Jodat reduziert, $^1/_4$ Std auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und dann mit 0,02 oder 0,04 n Silbernitratlösung titriert. — Bei der jodometrischen Titration wird zunächst zu Bromat bzw. Jodat oxydiert. Die Lösung wird nach dem Ansäuern mit Natronlauge und primärem Natriumphosphat gepuffert und mit Natriumhypochlorit 8 min gekocht. Das Chlor wird mit Natriumformiat zerstört und dann wird Bromat mit KJ umgesetzt und mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert: $BrO_3^- + 6\,J^- + 6\,H^+ \rightarrow Br^- + 3\,H_2O + 3\,J_2$. Zur Bestimmung von Jod wird die Aufschlußlösung 5 min gekocht, mit 2 Tr. Ameisensäure versetzt und nach dem Abkühlen mit Essigsäure angesäuert. Durch 5 min langes Kochen mit Bromwasser wird das Jodid zu Jodat oxydiert, dann wird das überschüssige Brom mit Ameisensäure reduziert und die Lösung jodometrisch titriert. — Eine Analyse dauert 35—50 min. Anorganische Oxydationsmittel stören. G. DENK

Glucoside. J. CERBULIS[4] empfiehlt *zur Sichtbarmachung von Zuckeralkoholen (ZA) und deren Glucosiden auf Papierchromatogrammen* p-Anisidin (p-A) als Reagens. Man trägt die etwa 8%igen Lösungen der ZA auf Whatman Nr. 1-Papierstreifen auf und chromatographiert nach bekanntem Verfahren aufsteigend mit

[1] A. O. C. S. Offic. Meth. Cc 2—28.

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 591 (1952).

[3] J. Pharmac. Belgique, N. S., **10**, 292—299 (1955). Service de Contrôle des Médicaments de l'Assoc. Pharmac. Belge.

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1400—1401 (1955). Stephen F. Whitman & Son., Inc., Philadelphia 5, Pa. (USA).

1-Propanol-Äthylacetat-Wasser (7 : 1 : 2 Vol-%) bei 20—21° C. Nachdem innerhalb von 24 Std eine Steighöhe von etwa 32 cm erreicht worden ist, trocknet man die Chromatogramme 1 Std an der Luft, taucht sie in das p-A-Reagens (s. u.), streift dessen Überschuß ab und erhitzt 10—15 min auf 100° C. Die ZA und ihre Glucoside erscheinen hierbei als lange Zeit haltbare weiße Flecken auf lichtbraunem Grunde (Ausnahmen s. u.). Der Verff. stellte bei Anwendung der beschriebenen Technik folgende R_f-Werte (Schwankungen $\pm$ 2%) fest: 1-o-Mannitmonoacetat 0,63, Glycerin 0,58, Erythrit 0,49, L-Arabit 0,43, Adonit (Ribit) 0,40, Pinit 0,36, Floridosid 0,36, Flecken braun!, Umbilicin 0,35, Flecken braun!, D-Mannit 0,34, D-Sorbit 0,31, Dulcit 0,31, D-Volemit 0,28, D-Perseit 0,25, kein Flecken!, 3-Floridosid-α-D-mannosid 0,18, 1-D-Mannit-β-D-glucopyranosid 0,15, Inosit 0,11, 1- und 7-D-Volemit-β-D-glucopyranosid 0,11, 1,6-D-Mannit-di-(β-D-glucopyranosid) 0,05 und Galactinol (0-α-galactopyranosyl-myo-inosit) 0,03. *p-Anisidin-Reagens.* 0,5 g p-A werden in 3 ml sirupöser Phosphorsäure von 85—88% gelöst und ohne Filtration mit 100 ml 80%igem Methanol verdünnt. K. Söllner

Über die papierchromatographische Untersuchung wäßriger Blattauszüge des roten Fingerhutes (*Digitalis purpurea L.*) berichten C. Günzel und F. Weiss[1]. Nach Herstellung von Heiß- oder Kaltwasserauszügen und Reinigung durch Bleiacetatlösung extrahieren die Verff. einen Teil des Auszuges mit Chloroform und einen weiteren Teil mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Chloroform und Isopropanol und untersuchen mit Hilfe der Umkehrphasenchromatographie auf mit Silicon behandeltem Papier nach einem früher von ihnen[2] beschriebenen Verfahren. Der Hauptanteil der pharmakologisch wirksamen Primärglykoside geht in die Chloroform-Isopropanolfraktion, während sich in dem mit reinem Chloroform erhaltenen Extrakt die leichter chloroformlöslichen Glykoside der Digitoxinstufe befinden, die durch unsachgemäße Lagerung der Drogen aus den genuinen Glykosiden entstehen. Für papierchromatographiche Charakterisierungen wird daher eine Überprüfung der Chloroform-Isopropanolfraktion an Stelle der $CHCl_3$-Fraktion empfohlen. Beim Vergleich von Kalt- und Heißwasserauszügen zeigen sich keine qualitativen, wohl aber quantitative Unterschiede. Man findet in Kaltwasserauszügen einen Mehrgehalt an Digitoxin und Gitoxin und einen Mindergehalt an genuinen Glykosiden, der auf einen fermentativen Abbau der genuinen Glykoside während der 1,5stündigen Extraktion zurückgeführt wird. Durch geeignete Vorbehandlung, z. B. mit Alkoholdampf, können die glykosidspaltenden Fermente abgetötet werden. Das gleiche geschieht bei der Heißwasserbehandlung. Bei längerem Stehen der Heißwasserauszüge tritt ebenfalls ein geringer Abbau der Primärglykoside ein, der möglicherweise auch auf Fermentwirkung zurückzuführen ist. — *Herstellung der Auszüge.* Zur Herstellung von Heißwasserauszügen werden 2 g Droge mit 200 ml siedendem Wasser übergossen und 5 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 1,5 Std wird ausgepreßt, durch Mull geseiht (p_H 5,2—5,8), und mit 10 ml 15%iger Bleiacetatlösung gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird eine Hälfte 3mal mit je 50 ml Chloroform und die andere mit je 50 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Chloroform und Isopropanol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum zwischen 30 und 35° C beseitigt. Den Rückstand nimmt man in 1 ml Chloroform oder Chloroform-Isopropanolmischung auf. Bei Kaltwasserauszügen übergießt man die Droge mit 200 ml kaltem Wasser, läßt 1,5 Std unter wiederholtem Umschütteln stehen und verarbeitet weiter, wie bei den Heißwasserauszügen angegeben. H. Pluskal

[1] Pharmazie **10**, 725—729 (1955). Humboldt-Univ., Berlin.

[2] Günzel, C., u. F. Weiss: diese Z. **140**, 89 (1953).

Die Ultrarotspektren und die Röntgenbeugungsdiagramme verschiedener Digitoninpräparate des Handels haben O. H. Gaebler, J. Parsons und W. T. Beher[1] aufgenommen, um etwaige Hinweise auf die mehr oder weniger gute Eignung der Präparate zur Bestimmung von Cholesterin und anderen β-Steroiden zu erhalten. Im Röntgendiagramm erwiesen sich einzelne Präparate als nichtkristallin, die kristallinen besaßen zwei verschiedene Kristallgitter. Die UR-Spektren waren bei den Präparaten unterhalb 9,2 μ und oberhalb 9,7 μ praktisch gleich, zwischen 9,2 und 9,7 waren aber beträchtliche Unterschiede festzustellen. Unabhängig von all diesen Verschiedenheiten waren aber keinerlei Unterschiede in bezug auf den Verlauf und die Intensität der Reaktion mit Anthron sowie auf die Vollständigkeit der Fällung von Cholesterin als Digitonid festzustellen. H. Kurtenacker

Alkaloide. *Zur Bestimmung geringer Alkaloidmengen mit Hilfe von Kaliumjodowismutatlösung* bringen W. Poethke und H. Trabert[2] Anwendungsbeispiele des früher[3] beschriebenen Verfahrens. Es werden durchgeführt und erläutert die Bestimmung 1. von Atropin und Strychnin in Ampullenlösungen, 2. von Atropin in Augensalben, 3. des Alkaloidgehaltes in Atropin- und Strychninpillen, 4. des Gehaltes von Extractum Belladonnae, 5. des Alkaloidgehaltes in Belladonna-Magenpulvern und -Tabletten und 6. des Strychnins in Strychninweizen.

In einem Sammelreferat über Papierchromatographie der Alkaloide[4] (4. Teil) berücksichtigt H. Bräuniger[5] die Veröffentlichungen über Alkaloidtrennungen durch Papierelektrophorese sowie Gegenstromverteilung. Beginnend mit allgemeineren Fragen in der Papierchromatographie der Alkaloide, wie Klärung der Strukturverwandtschaft, Orientierungsversuche zur Identifizierung, Versuche der quantitativen Bestimmung, neue Reagentien, Apparaturen und Verfahren, geht der Referent auf die Besprechung einzelner Alkaloide oder Alkaloidgruppen über. Hier werden Arbeiten über *Punica granatum*, die *Solanaceen- (einschließlich Tabak), Opium- und China-Alkaloide* behandelt.

Im 5. Teil des Sammelreferates über Papierchromatographie der Alkaloide bespricht H. Bräuniger[6] neuere Literatur auf dem Gebiete der *Alkaloide des Mutterkorns*, von *Calebassen-Curare*, einer *Strychnos-toxifera-Art* und von *Tripterygium wilfordii Hook.* Einer Arbeit über *Corynanthein* schließt sich das Gebiet der Alkaloide von *Veratrum* und *Sabadilla*, sowie die Papierchromatographie und Papierelektrophorese von *Urtinkturen* an. Zum Schluß bespricht der Referent papierchromatographische Arbeiten in der *Toxikologie*. Die folgende Literaturzusammenstellung umfaßt 96 Titel. K. Wagner

Über die papierchromatographische Bestimmung der Alkaloide in Tabak berichten R. N. Jeffrey und W. H. Eoff[7]. Die Methode ermöglicht sowohl den Nachweis als auch eine annähernde quantitative Bestimmung der verschiedenen Alkaloide. — *Arbeitsweise.* Bei trockenem Tabak werden 0,25—0,5 g der pulverisierten Probe (bei einem Alkaloidgehalt unter 1% bis 2 g Substanz) mit 25 ml 50%igem Aceton extrahiert und nach 30 min langem Stehen abfiltriert. Frischer, nicht getrockneter

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 441—443 (1955). Henry Ford Hosp., Detroit, Mich. (USA).
[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 432—439 (1955).
[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 219 (1955); vgl. diese Z. **151**, 214 (1956).
[4] Vgl. dazu diese Z. **147**, 454 (1955).
[5] Pharmazie **11**, 28—39 (1956).
[6] Pharmazie **11**, 115—128 (1956). Univ. Rostock.
[7] Analyt. Chemistry **27**, 1903—1905 (1955). Dptm. Agric., Beltsville, Md. (USA).

Tabak wird ebenfalls mit 50%igem Aceton extrahiert (zu 50—100 g der Probe werden 100 ml 50%iges Aceton zugegeben). Anschließend wird noch die gleiche Menge unverdünntes Aceton, die dem Wassergehalt der Probe entspricht, zugegeben und nach beendeter Extraktion filtriert. Man arbeitet nach der aufsteigenden oder absteigenden Methode mit Papier Whatman Nr. 1, das vorher mit einer Lösung, die aus gleichen Teilen eines 0,1 m Phosphatpuffers von p_H 6,5 und Methanol besteht, behandelt wurde. Die Filtrate werden im Abstand von 3,8 cm aufgetragen. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus tert. Amylalkohol, Wasser (100 : 20) und 0,3 g Äthyl-p-aminobenzoat, zur Herstellung einer Wasserdampf-Alkohol-Atmosphäre eine Lösung von tert. Amylalkohol und Wasser (12,5 : 100), die man 4 bis 16 Std im Entwicklungsgefäß beläßt. Zur Sichtbarmachung wird mit 0,2 m Natriumacetatpufferlösung von p_H 5,6 besprüht und sofort 5 min in ein Gefäß mit Bromcyankristallen gestellt. Man vergleicht gegen eine Standardlösung, die 1 mg Alkaloid in 1 ml 50%igem Aceton enthält. Als R_f-Werte werden angegeben für Nicotin 0,6, Anabasin 0,16 und Nornicotin 0,10. Die Erfassungsgrenze soll 0,25 μg betragen. DORIS HEILIGMANN

Zur Bestimmung von Nicotin neben Nornicotin eignet sich nach R. H. ROBINSON[1] das früher[2] beschriebene turbidimetrische Bestimmungsverfahren organischer Basen mit Kaliumjodomercuratlösung (VALSERS Reagens). Nicotin bildet mit dem Reagens eine kolloidale Suspension, während Nornicotinquecksilberjodid in Lösung bleibt. Erst ab 150 μg Nornicotin je Milliliter tritt ein meßbarer Niederschlag auf. So lassen sich 8 μg Nicotin/ml neben der 15fachen Menge Nornicotin, 4 μg Nicotin neben der 37fachen Menge Nornicotin messen. Pyridin kann in der 30fachen Menge, Ammoniumsulfat in 10facher Konzentration des Nicotins geduldet werden. Über diese Konzentration hinausgehend übt Ammoniumsulfat einen geringen Lösungseffekt aus. Als Stabilisator für das Nicotinquecksilberjodid dient Stärke. — *Ausführung.* Tabakpulver oder Insecticid, mit einem Nicotingehalt zwischen 7,5 und 14,5 mg, wird in einer Kjeldahl-Halbmikroapparatur mit 30 ml 30%iger Natriumhydroxydlösung einer schnellen Dampfdestillation unterworfen. Als Vorlage dient ein mit 5 ml 10 n Schwefelsäure beschickter 250 ml-Meßkolben, in die die Kühlerspitze eintaucht. Die Destillation wird nach 30 min oder mit Erreichen der Eichmarke abgebrochen. Es wird mit Wasser aufgefüllt und gemischt. Jeweils 3 Proben von 3,00 ml des Destillates und 3,00 ml einer Nicotinstandardlösung, sowie eine Blindprobe von 3,00 ml 0,2 n Schwefelsäure werden in 25 ml-Absorptionsgefäßen mit 2 ml einer 1%igen Stärkelösung und 17,00 ml Wasser versetzt. In 30 sec-Abständen werden je 1,00 ml VALSERS Reagens (70,0 g Quecksilber(II)-jodid + 50,0 g Kaliumjodid + 5 ml 10 n Schwefelsäure + Wasser auf 500 ml. Freies Jod ist gegebenenfalls mit 0,1 n Thiosulfatlösung zu reduzieren) zugefügt und gemischt. Genau 10 min später wird die Absorption in gleicher Reihenfolge abgelesen (Filter 525), wobei die Blindprobe ohne Nicotin als Null-Absorptionswert dient. Im Bereich von 4—8 μg Nicotin/ml bildet die Eichkurve eine Gerade, das arithmetische Mittel der 3 Proben wird in die Formel eingesetzt:

$$\text{Prozent Nicotin} = \frac{0{,}00015 \times A_x \times V \times 100}{\text{Probemenge} \times [0{,}529\,(A_k - A_x) + A_k] \times 3}.$$

Darin ist 0,529 $(A_k—A_x)$ ein empirischer Korrekturfaktor für die Löslichkeit des Nicotinquecksilberjodids bei 26°C; A_x = Extinktion der Probensuspension;

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1351—1353 (1955). Fisher Scientific Co., Pittsburgh, Pa.

[2] ROBINSON, R. H.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 392 (1952); vgl. diese Z. **139**, 317 (1953).

A_k = Extinktion der Standardnicotinlösung (äquivalent 0,00015 g Nicotin); V = Endvolumen des Destillates (250 ml). Die Methode ist unter anderem geeignet zur schnellen Bestimmung der Giftigkeit entsprechender Insecticide.

Über die spektrophotometrische Bestimmung der hauptsächlichsten Opiumalkaloide (Morphin, Narcotin, Papaverin, Codein, Thebain und Narcein) stellten M. S. Dyer und A. J. McBay[1] Untersuchungen an. Zunächst wurden die Spektren bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommen. Lösungen von Thebain sind unbeständig und werden beim Stehen gelb. Beständige Lösungen ergeben sich beim Erhitzen mit 1 n Schwefelsäure. Für die Trennung und Bestimmung der Alkaloide wird folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen, die zufriedenstellende Werte liefert. 150 mg der Probe werden in 15 ml Wasser gelöst, mit 3 mal 5 ml Wasser in den ersten Scheidetrichter übertragen und mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert. Man zieht die Lösung erst mit 30 ml, dann 3 mal mit je 20 ml Chloroform aus und wäscht jede Chloroformextraktion mit 10 ml 1 n Natronlauge und dann mit 10 ml Wasser, die sich in einem zweiten und dritten Scheidetrichter befinden. Die Chloroformextrakte, enthaltend Papaverin, Thebain und Narcotin, werden durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter in ein trocknes Becherglas (zur späteren Untersuchung) filtriert. Die wäßrigen Flüssigkeiten aus den 3 Scheidetrichtern werden vereinigt, mit n Natronlauge gegen Lackmus alkalisch gemacht und 3 mal mit je 20 ml Benzol je 5 min lang geschüttelt. Jede Benzolextraktion wird mit 5 ml Wasser gewaschen, die Benzolschicht dient zur späteren Bestimmung von Codein und Thebain. Letzteres erscheint also in beiden Teilen der Trennung. — *Zur Bestimmung von Morphin und Narcein* werden die vereinigten wäßrigen Lösungen mit 10%iger Salzsäure angesäuert, mit Wasser auf 75 ml verdünnt und zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und gut gemischt. 10 ml dieser Lösung werden auf 75 ml verdünnt, mit carbonatfreier 1 n Natronlauge auf p_H 12 eingestellt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion E dieser Lösung wird bei 278 mμ und 300 mμ gegen eine NaOH-Blindlösung gemessen. Morphin (mg/ml) = $0{,}1506\, E_{300} - 0{,}06356\, E_{278}$; Narcein (mg/ml) = $0{,}04074\, E_{278} - 0{,}02610\, E_{300}$. — *Zur Bestimmung von Codein und Thebain* wird die filtrierte Benzolschicht mit 2 mal 15 ml 10%iger Schwefelsäure je 5 min extrahiert. Zu den vereinigten sauren Extrakten wird 30 ml Wasser zugegeben, und es wird 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und bei 265 mμ und 285 mμ gemessen. Codein (mg/ml) = $0{,}2095\, E_{285} - 0{,}05160\, E_{265}$; Thebain (mg/ml) = $0{,}01005\, E_{265} - 0{,}006617\, E_{285}$. — *Zur Bestimmung von Narcotin (Papaverin und Thebain)* wird der oben erhaltene Chloroformextrakt unter Vermeidung einer Überhitzung eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst, mit 5 ml 10%iger alkoholischer Kaliumhydroxydlösung versetzt und 40 min bei 20° C stehengelassen. Diese Lösung wird 3 mal mit je 5 ml Benzol und 1 mal mit 10 ml 1 n Natronlauge geschüttelt. Nach Abtrennung der unteren Schicht wird die Benzolschicht 2 mal mit je 5 ml 1 n Natronlauge und 2 mal mit je 5 ml Wasser extrahiert. Zu den vereinigten wäßrigen Lösungen fügt man 5 ml konz. Salzsäure und erhitzt 30 min auf 95° C. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf 100 ml auf, entnimmt 10 ml, füllt wieder auf 100 ml auf und mißt bei 312 mμ gegen verdünnte Salzsäure als Blindwert. Narcotin (mg/ml) = $0{,}1070\, E_{312}$. — Die verbleibende Benzolschicht wird zur *Bestimmung von Papaverin und Thebain* zur Trockne eingedampft, der ölige Rückstand in 5 ml absolutem Alkohol gelöst. Die zur Trockne eingedampfte alkoholische Lösung wird in 15 ml 10%iger Schwefelsäure aufgenommen, mit 15 ml Wasser versetzt und 30 min auf

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 44, 156—160 (1955). Massachusetts College of Pharm., Boston, Mass. (USA).

einem Wasserbad erhitzt. Man füllt die abgekühlte Lösung mit Wasser auf 100 ml auf, entnimmt 10 ml, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und mißt bei 285 mμ und 312 mμ. Papaverin (mg/ml) = 0,3633 E_{312} — 0,4083 E_{285}; Thebain (mg/ml) = 0,3033 E_{285} — 0,2398 E_{312}. Die beiden Thebainwerte müssen zusammengezählt werden.

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung von Papaverin und Narcotin bringt V. E. Krogerus[1]. Bei aufsteigender Methode wird als Lösungsmittel ein 1,4-Dioxan-Wasser-Ameisensäuregemisch (90 + 9,5 + 0,5 ml) verwendet. Die R_f-Werte sind für Papaverin 0,77, für Narcotin 0,89. Das Chromatogramm wird mit Dragendorffs Reagens entwickelt oder nach Th. Wieland und L. Bauer[2] mit ammoniakalischer Fluoresceinlösung besprüht und noch feucht im UV-Licht beobachtet.

Über die colorimetrische Bestimmung von Narcotolin (entmethyliertem Narcotin) *in Mohnkapseln* berichten S. Pfeifer und F. Weiss[3]. Von den Bestimmungsmethoden des Morphins können die Nitrosomethode nach E. Wegner[4] und nach gewissen Abänderungen auch die Diazomethode[5] für Narcotolin angewendet werden, während die Berlinerblaureaktion nach H. Kaiser und H. Jori[6] wenig geeignet ist. Als spezifische colorimetrische Bestimmungsmethode wird die „Xantho-Narcotolin"-Methode entwickelt, die auch durch einen 100fachen Überschuß an Morphin nicht beeinträchtigt wird. 4 ml schwach salzsaure Narcotolinlösung (enthaltend 0,05—1 mg Alkaloid) werden mit 1 ml 1 n Ammoniakflüssigkeit versetzt und 5 min im siedenden Wasserbad erwärmt. Zur Vermeidung einer Wasserverdunstung wird ein kleines Reagensglas, halb mit kaltem Wasser gefüllt, in die Analysenlösung eingehängt. Die Extinktion der beständigen Gelbfärbung wird mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 42) gemessen. Die Eichkurve ist eine Gerade. — Zur Isolierung des Narcotolins aus Mohnkapseln werden 5,0 g bei 75° C getrocknetes Mohnkapselpulver in einer Reibschale mit 5 ml 7,5%iger Natriumcarbonatlösung durchfeuchtet und 1 Std quellen gelassen. Es folgt eine 7stündige Soxhlet-Extraktion mit Methylenchlorid, das anschließend bis auf etwa 30 ml abdestilliert wird. Man füllt dann mit Methylenchlorid auf 50 ml auf, schüttelt 10 ml dieser Lösung erst mit 10 ml und dann mit 5 ml 0,1 n Salzsäure aus und verfährt mit den salzsauren Lösungen weiter wie oben beschrieben. — Eine ausführliche Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von „Xantho-Narcotolin", einem Zersetzungsprodukt, neben Narcotolin wird gesondert angeführt.

Die Untersuchungen über neue Reagentien zur colorimetrischen Bestimmung von Atropin-Alkaloiden von F. M. Freeman[7] gründen sich auf eine Arbeit von J. J. Carr[8], der die Verbindungen beschreibt, die imstande sind, mit aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart einer Base zu reagieren. Unter den Lösungsmitteln ist nach den Versuchen von Freeman[7] Dimethylformamid in Verbindung mit Tetraäthylammoniumhydroxyd besonders geeignet. Ein Zusatz bis zu 10% Wasser zu

[1] Suomen Kemistilehti, Ser. B. **28**, 117 (1955). Univ. Helsinki (Finnland).

[2] Angew. Chem. **63**, 511 (1951); vgl. diese Z. **136**, 366 (1952).

[3] Pharmazie **10**, 658—664 (1955). Humboldt-Univ. Berlin.

[4] Pharmazie **6**, 55 (1951); vgl. diese Z. **134**, 314 (1951/52).

[5] Lautenschläger, L.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **257**, 13 (1919). — David, L.: Pharmaz. Ztg. **76**, 706 (1931).

[6] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 224, 253 (1954); vgl. diese Z. **148**, 400 (1955/56).

[7] Analyst **80**, 520—522 (1955). E. R. Squibb & Sons, Speke, Liverpool (Großbrit.).

[8] Analyt. Chemistry **25**, 1859 (1953); vgl. diese Z. **146**, 315 (1955).

der Lösung vor Zugabe des Tetraäthylammoniumhydroxyds vermindert nicht die Farbstabilität und selbst bei Gehalten von 20% Wasser ergibt sich noch eine genügende Farbintensität. Die Absorptionskurve hat ein Maximum bei 540 mμ. Die Eichkurve ist linear. — *Ausführung.* Reine Lösungen, die 0,05—0,15 mg Hyoscyamin oder ein verwandtes Alkaloid enthalten, werden auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und durch Zugabe von 0,2—0,3 ml rauchender Salpetersäure nitriert. Man entfernt dann die Salpetersäure durch Abdampfen, überträgt den Rückstand mittels kleiner Portionen Dimethylformamid in einen 10 ml-Meßkolben, fügt 0,3 ml 25%ige wäßrige Tetraäthylammoniumhydroxydlösung zu und verdünnt mit Dimethylformamid zur Marke. Nach 5 min mißt man die Farbe der Lösung bei 540 mμ gegen Dimethylformamid. — Galenische Zubereitungen werden vor der Untersuchung nach der Methode von N. L. Allport und E. S. Wilson[1] gereinigt.

Eine einfache Methode zur serienmäßigen Bestimmung des Alkaloidwertes von Einzelsklerotien des Mutterkorns gibt W. Rumpel[2] an. 30—40 mg Droge werden nach E. Thielmann, W. Lang und H. Kaiser[3] mit 2 ml 4%iger, wäßrig-methanolischer (1 + 1) Weinsäurelösung extrahiert, indem 3mal 30 sec bis auf 60°C erhitzt und je 30 sec geschüttelt wird. Die noch heiße Aufschwemmung wird mit 2 ml 10%iger Zinkacetatlösung gut gemischt. Nach 10 min hat sich die Lösung über der Fällung geklärt. 1—2 ml der klaren Lösung werden mit der doppelten Menge van Urk-Reagens (siehe unten) versetzt und die Blauwerte nach 20 min photometriert. Parallel wird der Blindwert mit der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure (65 ml konz. Säure + 35 ml Wasser) festgestellt. Die Ablesung muß unmittelbar nach Zufügen der Schwefelsäure erfolgen. Die Eichkurve wird mit Ergotaminbase aufgestellt. — Van Urk-Reagens. Man mischt 35 ml Wasser + 65 ml konz. Schwefelsäure + 0,03 ml 10%ige Eisen(III)-chloridlösung DAB 6, läßt stehen, bis die Temperatur auf 50°C gefallen ist, und löst darin 0,2 g Dimethylaminobenzaldehyd. K. Wagner

---

Druckfehlerberichtigungen

In der Arbeit E. Ruf, *Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung nach Isolierung der beiden Stoffe durch Extraktion mit Isobutylalkohol*[4] muß es auf Seite 180 in der 2. Zeile der Arbeitsvorschrift heißen „Einwaage von 6/70 Mol" (statt 6/7 Mol); ferner muß es auf Seite 181 in der 23. Zeile heißen „und etwa 35 bis 50 ml Chloroform hinzugegeben" (statt 25 ml).

In dem Referat O. Hrdý, Z. Jung und A. Šlouf[5] *Über die Identifikation, Trennung und Bestimmung von Digitalis-Glucosiden* muß es auf Seite 313, 10. Zeile, heißen „mit Filter S 53" (statt Filter 12 G 3).

In dem Referat J. J. Lingane und R. T. Iwamoto[6] muß es auf Seite 363, 8. Zeile von unten, heißen „Titration von Uran(VI)" [statt Uran(IV)].

---

[1] Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **12**, 399 (1939); vgl. diese Z. **124**, 379 (1942).

[2] Pharmazie **10**, 204—206 (1955). Firmen Cewepharm u. Oeseg, Wien.

[3] Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 379 (1953); vgl. diese Z. **145**, 319 (1955).

[4] Diese Z. **151**, 169—184 (1956).

[5] Diese Z. **152**, 312—313 (1956).

[6] Diese Z. **152**, 363—364 (1956).